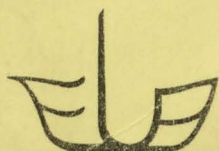


VOICU DOLOCAN

FIZICA STĂRII SOLIDE

STRUCTURA CRISTALINĂ, FONONII ȘI ELECTRONII



Editura Universității din București

VOICU DOLOCAN

FIZICA STĂRII SOLIDE
STRUCTURA CRISTALINĂ, FONONII ȘI ELECTRONII

VOICU DOLOCAN

FIZICA STĂRII SOLIDE

STRUCTURA CRISTALINĂ, FONONII ȘI ELECTRONII



Editura Universității din București
– 2003 –

Referenți științifici: **Prof. dr. Ion MUNTEANU**
Prof. dr. Horia ALEXANDRU

III 477293

13.8.10

© Editura Universității din București
Șos. Panduri 90-92, București – 050663; Tel./Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti



C20040615

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
DOLOCAN, VOICU

Fizica stării solide: structura cristalină, fononii și electronii / Voicu Dolocan. - București: Editura Universității din București, 2003

ISBN 973-575-828-8

538.9-405

CUPRINS

	Pag.
Capitolul I. Structura cristalină a corpului solid. Proprietăți structurale	11
1.1. Rețeaua cristalină	11
1.2. Operații de simetrie	14
1.2.1. Rotația	15
1.2.2. Reflexia într-un plan	17
1.2.3. Rotația și reflexia	18
1.2.4. Inversia	19
1.2.5. Rotația și inversia	20
1.2.6. Produsul de reflexii	20
1.2.7. Produsul de rotații	21
1.2.8. Translația	22
1.2.9. Rotația și translația	22
1.3. Grupuri de simetrie	23
1.4. Tipuri fundamentale de rețele. Rețeaua liniară	28
1.5. Rețele plane	29
1.5.1. Rețele Bravais	29
1.5.2. Rețele cu bază	31
1.6. Rețele spațiale	32
1.6.1. Sistemul triclinic	32
1.6.2. Sistemul monoclinic	34
1.6.3. Sistemul ortorombic	37
1.6.4. Sistemul tetragonal	42
1.6.5. Sistemul trigonal (romboedric)	44
1.6.6. Sistemul hexagonal	45
1.6.7. Sistemul cubic	46
1.7. Direcții și plane cristaline	48
1.8. Structuri cristaline reale	51
1.9. Starea dezordonată	57
1.10. Rețeaua reciprocă	58
1.11. Distanța dintre planele cristaline	68
1.12. Structura cristalină a materialelor monoatomice corespunzătoare elementelor din tabelul periodic	71
Capitolul al II-lea. Studiul experimental al structurii cristaline	75
2.1. Difrakția razelor X. Legea lui Bragg	76

2.2.	Ecuatiile lui Laue	77
2.3.	Construcția sferei lui Ewald. Zone Brillouin	79
2.4.	Factorul atomic de împrăștiere	81
2.5.	Împrăștierea razelor X de către un electron (Thomppson).....	83
2.6.	Factorul de structură.....	87
	a. Rețeaua cubică simplă	89
	b. Rețeaua cubică cu volum centrat.....	90
	c. Rețeaua cubică cu fețe centrate	94
	d. Factorul de structură al $Al_xGa_{1-x}As$	97
	e. Rețeaua hexagonal-compactă.....	98
2.7.	Construcția sferei Ewald și factorul de structură pentru un șir reticular	99
2.8.	Intensitatea radiației difuzate de către un șir reticular de lungime finită	104
2.9.	Rețeaua reciprocă și factorul de structură ale rețelei bidimensionale. Sfera Ewald și zone Brillouin	108
2.10.	Metode experimentale de difracție	115
2.11.	Difracția razelor x pe cristale cubice. Analiza unei diagrame de difracție	119
2.12.	Factorul de structură și rețeaua reciprocă ale unei super rețele	123
2.13.	Distincția între aliajele ordonate și aliajele dezordonate în diagrama de difracție	126
2.14.	Funcția de distribuție radială	129
2.15.	Difracția electronilor lenți și difracția electronilor rapizi	135
2.16.	Suprafața unui material.....	138
2.17.	Studiul suprafețelor materialelor prin difracția electronilor lenți.....	144
2.18.	Studiul suprafețelor prin difracția prin reflexie a electronilor rapizi.....	152
2.19.	Studiul structurilor modulate cu ajutorul difracției electronilor	158
2.20.	Microscopul electronic cu baleiaj (scanare)	161
2.21.	Microscopul tunnel cu baleiaj.....	165
2.22.	Microscopul cu forțe atomice, cu baleiaj	170
2.23.	Studiul structurii cristaline cu ajutorul difracției neutronilor	176
2.24.	Dependența de tempertaură a intensității liniilor de difracție.....	182
	Capitolul al III-lea. Legătura cristalină	185
3.1.	Forțele de interacțiune dintre atomi	185
3.2.	Forțele de respingere interatomică din cristal	187
3.3.	Legătura ionică	189
3.4.	Legătura covalentă	198
3.5.	Interacțiunea de schimb.....	206
3.6.	Interacțiunea van der Waals	213
3.7.	Legătura metalică	219

3.8. Legătura de hidrogen	228
Capitolul al IV-lea. Proprietățile elastice	229
4.1. Deformații elastice	229
4.2. Componentele tensiunii elastice	231
4.3. Legea lui Hooke. Constantele elastice	232
4.4. Densitatea de energie elastică	233
4.5. Modulele de elasticitate într-un solid izotrop	237
4.6. Deformația la interfața unei heterojoncțiuni crescută prin epitaxie	240
4.7. Propagarea undelor elastice în cristale cubice	242
Capitolul al V-lea. Oscilațiile rețelei cristaline. Fononii	247
5.1. Oscilațiile termice ale rețelei unidimensionale	247
5.2. Oscilațiile rețelei cristaline unidimensionale cu bază	253
5.3. Coordonatele normale ale unui sistem mecanic	257
5.4. Coordonatele normale pentru rețeaua unidimensională simplă	260
5.5. Oscilații localizate pe o impuritate	264
5.6. Oscilațiile acustice la suprafață	266
5.7. Oscilațiile transversale ale unei rețele plane	268
Rețeaua bidimensională cu bază	273
5.8. Oscilațiile rețelei tridimensionale	276
Relațiile de dispersie în CsCl	286
5.9. Densitatea de moduri de oscilație în cazul tridimensional	289
5.10. Unde de suprafață în cristalul tridimensional	295
5.11. Coordonatele normale ale oscilațiilor rețelei cristaline	297
5.12. Cuantificarea oscilațiilor rețelei cristaline. Fononii	301
5.12.1. Distribuția Planck	304
5.12.2. Utilizarea operatorilor cuantificării a doua	305
5.13. Fononii acustici de unde lungi în aproximația unui mediu continuu izotrop	308
5.14. Vibrațiile optice de unde lungi în aproximația mediului continuu izotrop	313
Capitolul al VI-lea. Proprietățile termice	319
6.1. Frecvența și temperatura Debye în rețelele tridimensională, bidimensională și unidimensională	319
6.1.1. Rețeaua tridimensională	319
6.1.2. Rețeaua bidimensională	321
6.1.3. Rețeaua unidimensională	324
6.2. Numărul fononilor din cristal	327
6.2.1. Rețeaua tridimensională	327
6.2.2. Rețeaua bidimensională	332
6.2.3. Rețeaua unidimensională	334
6.3. Capacitatea calorică fononică a rețelei tridimensionale	335

6.4. Capacitatea calorică fononică a rețelei bidimensionale	345
6.5. Capacitatea calorică fononică a rețelei liniare	347
6.6. Ecuația de stare a solidelor.....	350
6.7. Dilatarea termică	353
6.8. Contribuția anarmonică la capacitatea calorică a unui lanț de atomi.....	357
6.9. Conductivitatea termică fononică	358
Capitolul al VII-lea. Electronii liberi.....	365
7.1. Gazul de lectroni liberi într-un sistem unidimensional	365
7.2. Electronii liberi într-un sistem bidimensional.....	369
7.3. Electronii liberi într-un sistem tridimensional	373
7.4. Statistica Fermi.....	379
7.5. Cpacitatea calorică a electronilor într-un metal tridimensional	384
7.6. Capacitatea calorică a electronilor într-un metal bidimensional.....	389
7.7. Capacitatea calorică a electronilor într-un metal unidimensional.....	391
7.8. Ecranarea electrostatică într-un gaz Fermi. Tranziția Mott	392
7.9. Conductivitatea electrică și legea lui Ohm.....	396
7.10. Emisia termoinonică dintr-u metal	401
7.11. Emisia termoionică dintr-un metal bidimensional.....	402
7.12. Modificarea barierei de potențial datorită sarcinii imagine și a unui câmp electric aplicat.....	403
Capitolul al VIII-lea. Spectrul de benzi de energie a electronilor în solide ...	407
8.1. Ecuația lui Schrödinger pentru un cristal. Aproximația adiabatică.....	407
8.2. Aproximația unielectronică.....	410
8.3. Ecuațiile Hartree-Fock pentru jellium.....	418
8.4. Mișcarea electronilor în câmpul periodic al rețelei cristaline. Teorema lui Bloch	420
8.5. Proprietăți de simetrie în spațiul $\vec{k}$. Zone Brillouin	424
8.6. Masa efectivă a electronului.....	427
8.7. Mișcarea electronului în câmp extern	432
8.8. Aproximația electronilor cuasiliberi	435
8.9. Zone Brillouin	442
8.10. Aproximația electronilor cuasilegați	451
8.11. Aproximația legăturii tari aplicată la electronii p.....	461
8.12. Electroni și goluri	466
8.13. Metale, semiconductori, izolatori	472
8.14. Densitatea de stări de energie. Cingularități van Hove	476
8.15. Superrețele	486
Anexa A	495
Bibliografie generală	521

CUVÂNT ÎNAINTE

Această carte conține prima parte din cursul general de Fizica solidului predat studenților din anul al IV-lea de la Facultatea de Fizică a Universității din București, mai întâi în românește și ulterior în limbile engleză și franceză.

Cartea cuprinde 8 capitole. În primele două capitole sunt prezentate structura cristalină și analiza structurală bazată pe difracția razelor X, a electronilor și a neutronilor. Sunt prezentate, de asemenea, microscopul tunel cu baleiaj și microscopul cu forțe atomice, utilizate pentru studiul suprafețelor materialelor. În capitolele al III-lea și al IV-lea se studiază legătura cristalină și constantele elastice ale materialelor. Capitolele al V-lea și al VI-lea sunt dedicate dinamicii rețelei cristaline și proprietăților termice ale acestora (capacitate calorică, conductivitate termică). În capitolele al VII-lea și al VIII-lea se prezintă gazul de electroni liberi și spectrul de benzi de energie a electronilor în corpurile solide. Având în vedere tendința actuală de dezvoltare a științei și tehnologiei materialelor pentru aplicații în nanostructuri, în toate capitolele se studiază pe lângă structurile tridimensionale și structurile bidimensionale și unidimensionale.

Cartea se adresează studenților de la facultățile de fizică, chimie, biologie, medicină, institutele tehnice, cercetătorilor și inginerilor.

Ne-am străduit, nu știm în ce măsură am reușit, să prezentăm o tratare ușor accesibilă și care în același timp să satisfacă exigențele mereu crescânde ale cititorului.

**Profesor dr.
Voicu Dolocan**

CAPITOLUL I

STRUCTURA CRISTALINĂ A CORPULUI SOLID. PROPRIETĂȚILE STRUCTURALE

1.1. Rețeaua cristalină

Cristalele sunt corpuri solide care au o structură atomică ordonată (periodică) în spațiul tridimensional; în condiții de formare bine determinate ele au structură poliedrică. Există cristale naturale ale materialelor, care iau naștere în urma unor procese ce se produc în scoarța pământului și cristale sintetice, crescute în laborator. Starea cristalină este o stare de echilibru termodinamic a corpului solid. Ca o consecință a structurii ordonate apar următoarele caracteristici: omogeneitate, anizotropia și simetria cristalină. Omogeneitatea macroscopică înseamnă că în orice porțiune a substanței cristaline toate proprietățile ei sunt identice. Anizotropia este însușirea care constă în aceea că aceleași proprietăți se manifestă diferit pe direcții diferite. Din cauza faptului că în structura cristalului distanțele dintre particule și forțele dintre particule sunt diferite după direcții diferite, aproape toate proprietățile cristalului sunt deosebite în direcții diferite (fiind însă aceleași în direcții simetrice). Și viteza de creștere a cristalului este anizotropă: din această cauză cristalul crește sub formă de poliedru regulat, simetric.

În toate cristalele unei anumite substanțe, în aceleași condiții, unghiurile dintre fețele corespunzătoare ale cristalului sunt constante; aceasta este legea constanței unghiurilor cristalelor. În procesul de creștere a unui cristal particulele se aranjează în șiruri și rețele ordonate și simetrice. Fețele poliedrelor cristaline corespund planurilor compuse din particulele materiale iar muchiile cristalului corespund șirurilor acestor particule materiale. Centrele de masă ale particulelor formează șiruri, rețele plane și rețele spațiale (cristaline). În majoritatea corpurilor cristaline distanța dintre atomi este de 0,3-0,5 nm.

Transformarea simetrică cu ajutorul căreia un punct, fără a se roti, se repetă în spațiu, adică deplasarea, transpunerea paralelă, se numește transformare cu ajutorul translației sau simplu, translație.

Un cristal ideal este alcătuit din atomi aranjați într-o rețea. O rețea este un aranjament ordonat (periodic) de puncte în spațiu; acesta este definit de mulțimea de puncte $\vec{R}'$ dată de relația

$$\vec{R}' = \vec{R} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.1)$$

pentru toate valorile numerelor întregi n_1, n_2, n_3 . $\vec{R}$ este vectorul unui punct (nod) de referință iar $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sunt trei vectori de translație fundamentali, necoplanari, numiți vectori primitivi. Rețeaua cristalină este o abstracție matematică. Structura cristalină se formează numai atunci când fiecărui punct (nod) al rețelei i se atașează în mod identic o bază de atomi. Este îndeplinită relația logică

rețea + bază = structură cristalină.

O operație de translație a rețelei sau o operație de translație cristalină este definită ca o deplasarea a cristalului, paralel cu el însuși, cu un vector de translație cristalină

$$\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.2)$$

Oricare două puncte (noduri) ale rețelei sunt legate printr-un vector $\vec{a}_n$ (Fig.1.1).

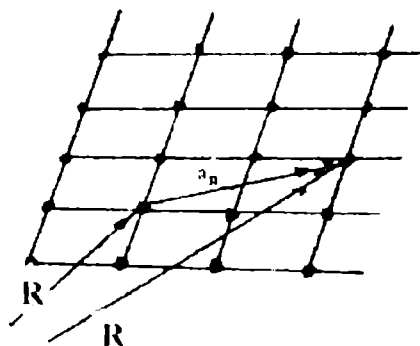


Fig.1.1

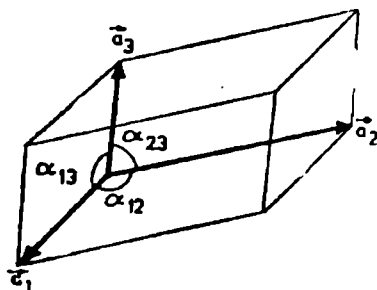


Fig.1.2

Remarcăm caracterul discret al rețelei cristaline. Din punct de vedere geometric rețelele cristaline pot fi unidimensionale, bidimensionale și tridimensionale.

O noțiune fundamentală în cristalografie este noțiunea de celulă primitivă sau celulă unitate primitivă. Celula unitate primitivă este cel mai mic interval în rețeaua cristalină unidimensională, cel mai mic poligon în rețeaua cristalină bidimensională, cel mai mic poliedru în rețeaua cristalină tridimensională, construit cu ajutorul vectorilor fundamentali $\vec{a}_i$. Rețeaua cristalină ideală se poate caracteriza în ansamblu prin forma, dimensiunile și simetria celulei unitate

primitive. Celula unitate primitivă se caracterizează prin vectorii fundamentali $\mathbf{a}_i$ și unghiurile α_{ij} formate de câte doi vectori fundamentali $\mathbf{a}_i$ și $\mathbf{a}_j$ (Fig.1.2). Celula unitate primitivă este acea regiune din rețea cu ajutorul căreia prin translație pe cele trei direcții necoplanare $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, se poate construi întreaga rețea. Pot exista mai multe moduri de alegere a celulei unitate primitive. Volumul celulei unitate primitive se exprimă prin produsul mixt al vectorilor fundamentali

$$\Omega_0 = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (1.3)$$

Fiecare nod al celulei unitate primitive este identic înconjurat de alte noduri, reprezentând un centru de simetrie de inversiune. O celulă unitate primitivă conține un singur nod, de exemplu numai nodurile din vârfuri și are volumul cel mai mic posibil. Se poate întâmpla ca pentru unele rețele cristaline celula unitate primitivă să nu posede simetria cea mai înaltă și acestea se caracterizează și prin așa-numita celulă elementară sau celulă unitate care pe lângă nodurile din vârfuri poate să conțină noduri pe fețele laterale sau în centrul paralelipipedului. Aceasta se caracterizează prin vectorii fundamentali $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ iar a, b, c se numesc constantele rețelei. O celulă unitate nu este totdeauna primitivă (celulă unitate primitivă). Numărul nodurilor dintr-o celulă unitate (primitivă sau neprimitivă) se poate calcula cu ajutorul relației

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_i + \frac{\mathbf{n}_f}{2} + \frac{\mathbf{n}_v}{8} \quad (1.4)$$

unde n_i este numărul nodurilor interioare, n_f este numărul nodurilor de pe fețele celulei iar n_v este numărul nodurilor din vârfuri (colțuri). În Fig.1.2 am reprezentat celula unitate primitivă paralelipipedică (pentru rețeaua tridimensională). Pentru a construi celula unitate primitivă se ia un nod al rețelei ca origine și se duc din el trei vectori necoplanari $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ care au vârfurile în alte noduri, cele mai apropiate de origine, astfel ca paralelipipedul construit cu acești vectori să conțină noduri numai în vârfuri. Cum fiecare vârf contribuie cu 1/8 la numărul nodurilor din celulă, paralelipipedul conține un singur nod. Un alt mod de a alege o celulă unitate primitivă de același volum Ω_0 cu al celulei unitate primitive paralelipipedice este cel al lui Wigner și Seitz. Celula unitate primitivă Wigner-Seitz se construiește astfel. Deoarece în rețeaua cristalină ideală fiecare nod este identic înconjurat de alte noduri și deci reprezintă un centru de inversiune, se ia ca origine un asemenea nod și se unește cu nodurile vecine prin linii. Prin mijlocul acestor linii și perpendicular pe acestea se duc plane. Poliedrul cu volumul cel mai mic delimitat în acest mod este celula unitate primitivă Wigner-Seitz. Ea conține

de asemenea un singur nod, dar acesta este situat în centrul celulei. În cazul rețelei bidimensionale în locul planelor mediatoare se duc linii mediatoare și celula Wigner-Seitz este un poligon, așa cum se reprezintă în Fig.1.3.

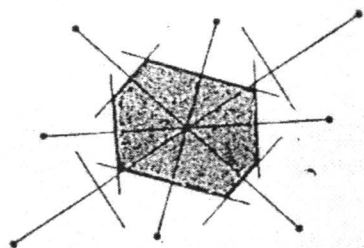


Fig.1.3

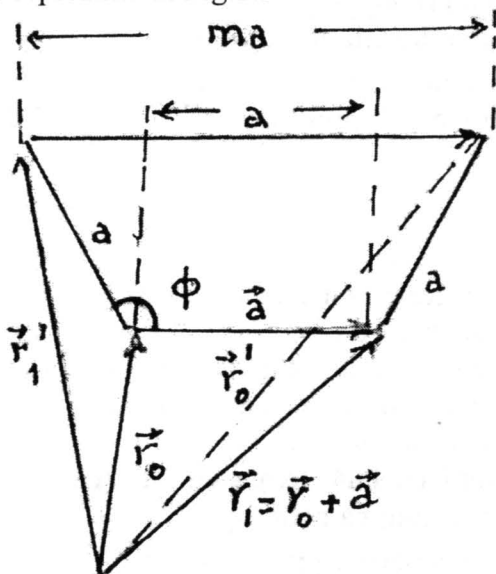


Fig.1.4

Toate considerațiile făcute relativ la celula unitate se referă la celula chimică, privind periodicitatea nodurilor formate din atomi sau molecule fără moment magnetic sau moment dipolar electric. Dacă de exemplu considerăm o celulă de oxid de mangan, care este un cristal antiferomagnetic, periodicitatea magnetică este diferită de cea chimică. În cazul de față momentele magnetice ale ionilor Mn^{2+} sunt orientate alternativ paralel (+) și antiparalel (-) și deci perioada celulei magnetice este dublă față de perioada celulei chimice sau cristalografice. În cazul structurii feromagnetice celula magnetică conservă celula chimică, la fel și în cazul unor structuri antiferomagnetice cum este cea a fluorurii de mangan. În funcție de echivalența sau neechivalența din punct de vedere magnetic a ionilor din nodurile rețelei cristaline, celula elementară magnetică poate conserva celula cristalografică sau îi poate depăși perioada, raportul fiind totdeauna un număr întreg.

1.2. Operații de simetrie

Pentru descrierea structurii cristaline trebuie cunoscute următoarele probleme: tipul rețelei, axele cristaline $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, pe care trebuie să le folosim pentru a descrie rețeaua, baza de atomi sau molecule, precum și operațiile de simetrie care transformă structura cristalină în ea însăși. Simetria este o proprietate intrinsecă generală a cristalelor. Cristalele posedă o simetrie internă,

care se referă la aranjarea ordonată a nodurilor și o alta externă denumită simetrie geometrică sau singonie, care este o consecință a celei interne. Printre operațiile de simetrie există operațiile de translație cristalină descrise de ec. (1.2). O noțiune importantă în studiul structurii cristaline este aceea de simetrie punctuală. Prin aceasta se înțelege totalitatea operațiilor de simetrie care, păstrând fix un punct din rețea (nu neapărat un nod), face ca rețeaua să coincidă cu ea însăși. Astfel definită, simetria punctuală conține operațiile de rotație, reflexie (oglundire) inversiune și combinații de rotații cu inversiune. Reflexia într-un plan este echivalentă cu o rotație de 180° față de o axă conținută în acest plan. În funcție de operațiile de simetrie se pot defini și elementele de simetrie care le determină.

1.2.1. Rotația

Axa de simetrie este o dreaptă în jurul căreia printr-o rotație cu un unghi determinat un poliedru se suprapune peste el însuși. Dacă pentru suprapunerea poliedrului peste el însuși este nevoie de o rotație cu un unghi $2\pi/n$ radiani, axa de rotație este de ordinul n și se notează cu C_n . Se poate arăta că pentru cristale pot exista axe de rotație de ordinul 1, 2, 3, 4 și 6. În cadrul simetriei cristaline axa de ordinul 5 este interzisă pentru că ar însemna ca în rețea să existe un plan reticular umplut cu noduri în mod compact, care să reprezinte un pentagon regulat. Un asemenea caz este exclus pentru că se pot umple compact numai poligoane regulate cum sunt triunghiul echilateral, pătratul și hexagonul. Pentru a demonstra aceasta să ducem în cristal un plan perpendicular pe axa C_n . Acest plan coincide cu planul reprezentat în Fig.1.4. Considerăm un punct $\vec{r}_0$ al rețelei și aplicând o translație $\vec{a}$ generăm punctul $\vec{r}_1 = \vec{r}_0 + \vec{a}$, unde $|\vec{a}|$ este modulul vectorului rețelei cel mai scurt posibil care atunci când se adună vectorial cu $\vec{r}_0$ generează alt punct al rețelei $\vec{r}_1$; $\vec{a}$ este vectorul fundamental al rețelei. În sistemul de coordonate considerat $\vec{a}$ este paralel cu axa y . Să considerăm acum o axă C_n care trece prin punctul $\vec{r}_0$ și este paralelă cu axa x (perpendiculară pe planul figurii). O rotație cu unghiul $\pm 2\pi/n$ în jurul acestei axe va deplasa un vector al rețelei transformându-l în alt vector al rețelei. De exemplu, rotația cu $-2\pi/n$ va transforma vectorul rețelei $\vec{r}_1$ în vectorul rețelei $\vec{r}_1'$. Punctul $\vec{r}_1$ este un punct al rețelei și posedă aceleași elemente de simetrie ca și $\vec{r}_0$. Prin urmare și acest punct posedă aceeași axă de simetrie C_n . O rotație de unghi $2\pi/n$ în jurul acestei axe deplasează vectorul rețelei $\vec{r}_0$ transformându-l într-un vector al rețelei $\vec{r}_0'$. Deoarece rețeaua cristalină posedă proprietatea de translație vectorii $\vec{r}_1'$ și $\vec{r}_0'$ sunt corelați printr-o relație de translație de forma

$$\vec{r}_1' = \vec{r}_0' + m\vec{a}$$

Din Fig.1.4 rezultă

$$ma = a + 2a \sin\left(\phi - \frac{\pi}{2}\right) = a - 2a \cos \phi$$

sau

$$\cos \phi = \left| \frac{1-m}{2} \right|$$

Impunând condia

$$|\cos \phi| = \left| \frac{1-m}{2} \right| \leq 1$$

(2.1)

obținem o ecuație care este valabilă numai pentru următoarele valori ale lui m : 3, 2, 1, 0, -1. La aceste valori ale lui m corespund următoarele valori ale unghiului ϕ

$m = 3,$	$\cos \phi = -1,$	$\phi = 180^\circ = 2\pi/2,$	C_2
$m = 2,$	$\cos \phi = -1/2,$	$\phi = 120^\circ = 2\pi/3,$	C_3
$m = 1,$	$\cos \phi = 0,$	$\phi = 90^\circ = 2\pi/4,$	C_4
$m = 0,$	$\cos \phi = 1/2,$	$\phi = 60^\circ = 2\pi/6,$	C_6
$m = -1,$	$\cos \phi = 1,$	$\phi = 0 \text{ sau } 2\pi,$	$E = C_1$

Prin urmare, simetria de translație impune existența numai a următoarelor tipuri de axe de simetrie de rotație: C_2, C_3, C_4, C_6 și $C_1 = E$, unde E reprezintă elementul unitate (sau identitate) deoarece corespunde la o rotație cu 2π sau cu absența rotației. Operatorul de rotație cu unghiul $2\pi/n$ se notează cu $\hat{C}_n$ iar axa de rotație cu C_n . Notăm că axa de simetrie (de rotație) este linia dreaptă în jurul căreia prin rotație se obține aceeași figură. Dacă unghiul de rotație se notează cu ϕ , atunci operatorul de rotație se notează cu $\hat{C}(\phi)$ iar axa de rotație se notează cu $C(\phi)$. Operația de transformare a vectorului $\vec{r}$ în vectorul $\vec{r}'$ prin rotație se scrie

$$\vec{r}' = \hat{R}\vec{r}$$

sau

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}' \\ \mathbf{y}' \\ \mathbf{z}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_{11} & \mathbf{R}_{12} & \mathbf{R}_{13} \\ \mathbf{R}_{21} & \mathbf{R}_{22} & \mathbf{R}_{23} \\ \mathbf{R}_{31} & \mathbf{R}_{32} & \mathbf{R}_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix}$$

Relația dintre elementele matricilor este

$$\mathbf{x}'_i = \sum_j \mathbf{R}_{ij} \mathbf{x}_j$$

Pentru a găsi expresia analitică a rotației trebuie specificată poziția axei de rotație. De exemplu, dacă axa de rotație coincide cu axa z, coordonatele punctelor (0, 0, z) de pe această axă nu se modifică în timpul rotației cu unghiul ϕ , iar coordonatele x și y ale tuturor punctelor din spațiu se transformă în acord cu relația

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} \cos\phi + \mathbf{y} \sin\phi$$

$$\mathbf{y}' = -\mathbf{x} \sin\phi + \mathbf{y} \cos\phi$$

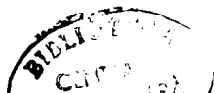
Matricea de rotație în spațiu cu unghiul ϕ în jurul axei z se scrie sub forma

$$\widehat{\mathbf{C}}^z(\phi) = \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

În final notăm că o moleculă izolată poate avea simetrie de rotație de orice ordin, însă o rețea periodică infinită, nu.

1.2.2. Reflexia într-un plan

Simetria de reflexie exprimă invarianța rețelei cristaline în raport cu o operație de reflexie pe anumite plane din rețeaua cristalină. Un plan de simetrie de reflexie este un plan care permite ca elementele cristalului dintr-o parte față de plan să fie obținute ca urmare a reflexiei pe plan a elementelor cristalului din cealaltă parte față de plan. Transformarea de coordonate care corespunde reflexiei pe plan constă în schimbarea semnului uneia dintre cele trei coordonate x, y, z ale cărei valori se iau pe o axă de coordonate perpendiculară pe planul de reflexie.



Planul de simetrie este planul care împarte un poliedru în două părți egale, astfel ca una din cele două jumătăți să constituie imaginea celeilalte în planul de simetrie. Pentru a formula analitic reflexia este necesar să specificăm poziția planului. Notăm planul perpendicular pe axa x cu σ_x . Transformarea $\hat{\sigma}_x$ poate fi reprezentată sub forma

$$\hat{\sigma}_x \mathbf{r} = \hat{\sigma}_x (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = (-\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$$

Operatorul de reflexie se reprezintă prin matricea

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

În mod similar

$$\hat{\sigma}_y (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = (\mathbf{x}, -\mathbf{y}, \mathbf{z})$$

$$\hat{\sigma}_z (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y}, -\mathbf{z})$$

În mod obișnuit axa C_n de cea mai înaltă simetrie (cu cel mai mare n) se alege ca axă verticală. Planul de reflexie care trece prin această axă verticală se notează cu σ_v (vertical) iar planul de reflexie perpendicular pe această axă se notează cu σ_h (orizontal).

1.2.3. Rotația și reflexia

Simetria de rotație-reflexie exprimă invarianța rețelei cristaline la aplicarea succesivă a operației de rotație în jurul unei axe cu unghiul $\phi = 2\pi/n$ și reflexia în planul σ_h perpendicular pe axa de rotație. Transformarea rotație-reflexie se notează cu

$$\hat{S}(\phi) = \hat{\sigma}_h \hat{C}(\phi) = \hat{C}(\phi) \sigma_h$$

O transformare rotație-reflexie $\hat{S}_n$ este reprezentată în Fig.1.5a.: un corp este rotit în jurul axei de simetrie cu unghiul $2\pi/n$ și apoi este reflectat în planul perpendicular pe axa C_n . Dacă aceste operații sunt efectuate în ordine inversă se obține același rezultat. Se poate verifica ușor din relația de mai sus că $S_1 = \sigma_h$ deoarece axa de rotație C_1 corespunde unei operații identitate. Matricea de rotație-reflexie în jurul axei z este de forma

$$S^z(\phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Rotația-reflexia la putere pară $2p$ este identică cu rotația cu un unghi dublu, la puterea p

$$\hat{S}^{2p}(\phi) = [\hat{\sigma}_h \hat{C}(\phi)]^{2p} = \hat{\sigma}^{2p} \hat{C}^{2p}(\phi) = \hat{C}^p(2\phi)$$

deoarece

$$\hat{\sigma}^{2p} = (\hat{\sigma}^2)^p = (\hat{E})^p = \hat{E}$$

adică operatorul identitate.

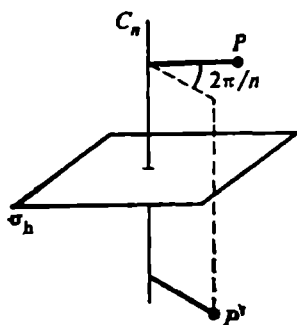


Fig.1.5a

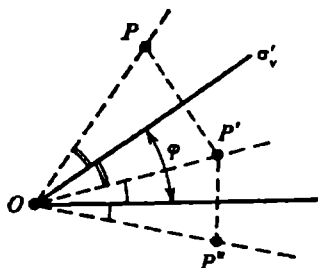


Fig.1.5b

1.2.4. Inversia

Un caz particular de rotație-reflexie este inversia notată cu

$$\hat{J} = \hat{\sigma}_h \hat{C}_2 = \hat{C}_2 \hat{\sigma}_h = \hat{S}_2$$

Ca rezultat al operației de inversie orice punct M al unui corp se transformă într-un punct M' așezat pe o linie dreaptă care trece prin M și un centru staționar O , astfel că $OM = -OM'$. Centrul O se numește centru de simetrie. Se observă din ecuația de mai sus că inversia este o rotație-reflexie de ordinul doi: o rotație cu unghiul de 180° urmată de o reflexie în planul perpendicular pe axa în jurul căreia a avut loc rotația. Dacă se alege originea O a sistemului de coordonate în punctul

de intersecție al axei cu planul și în acesta se dispun axele Ox și Oy iar axa Oz se alege ca axă de rotație, atunci rotația de 180° schimbă semnul coordonatelor x și y iar reflexia schimbă semnul coordonatei z . Această transformare schimbă semnul tuturor celor trei coordonate, adică fiecare punct cu raza vectorie $\mathbf{r}$ trece în poziția care corespunde lui $-\mathbf{r}$, adică

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = (-\mathbf{x}, -\mathbf{y}, -\mathbf{z})$$

Din relația de mai sus rezultă

$$\hat{\mathbf{J}}\hat{\sigma}_h = \hat{\mathbf{C}}_2$$

$$\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{C}}_2 = \hat{\sigma}_h$$

Prin urmare, cei trei operatori de simetrie $\hat{\mathbf{C}}_2, \hat{\sigma}_h, \hat{\mathbf{J}}$ sunt interconectați, astfel că existența a doi dintre ele conduce automat la existența celui de al treilea.

1.2.5. Rotație și inversie

Transformarea spațială care constă dintr-o rotație urmată de o inversie se numește rotație-inversie și se notează cu

$$\hat{\mathbf{L}}(\phi) = \hat{\mathbf{C}}(\phi)\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{C}}(\phi)$$

Rotația combinată cu inversia reprezintă o rotație în jurul unei axe de simetrie și inversia față de centrul de simetrie, aplicate simultan.

1.2.6. Produsul de reflexii

Reflexiile succesive în două plane care se intersectează sunt echivalente cu o rotație în jurul unei axe, care coincide cu linia de intersecție a planurilor, cu un unghi egal cu de două ori unghiul ϕ dintre plane

$$\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}'_v = \hat{\mathbf{C}}(2\phi)$$

Schimbarea ordinii reflexiilor schimbă semnul rotației

Verificarea acestei teoreme se face direct analizând Fig.1.5b.

$$\hat{\sigma}'_v \hat{\sigma}_v = \hat{C}(-2\phi)$$

Înmulțind relația de mai sus la stânga cu $\hat{\sigma}_v$ și având în vedere că

$$\hat{\sigma}_v^2 = \hat{E}$$

se obține

$$\hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}_v \hat{C}(2\phi)$$

adică produsul dintre o rotație și o reflexie într-un plan care trece prin axa de rotație este echivalent cu reflexia într-un plan care trece prin aceeași axă și formează cu primul plan un unghi egal cu jumătate din unghiul de rotație. Prin urmare rezultă că dacă un plan σ_v trece printr-o axă C_n , rezultă automat apariția a (n-1) plane adiționale de reflexie care trec prin aceeași axă astfel că unghiurile dintre ele sunt egale cu π/n . În mod similar se poate demonstra că existența unei axe C_2 perpendiculară pe C_n conduce automat la apariția a (n-1) axe C_2 adiționale, perpendiculare pe C_n astfel că unghiurile dintre ele sunt egale cu π/n .

1.2.7. Produs de rotații

Presupunem că avem două axe C și C' în jurul cărora se efectuează rotații cu unghiurile ϕ și ϕ' . Produsul acestor rotații este o rotație în jurul celei de a treia axe C'' cu unghiul ϕ'' . Axa C'' și unghiul ϕ'' pot fi găsite fie grafic, fie analitic. Vom considera ca exemplu produsul

$$\hat{C}^y(\pi) \hat{C}^x(\pi)$$

Scriem matricile de transformare

$$\hat{C}^x(\pi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \hat{C}^y(\pi) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Se obține

$$\hat{C}^y(\pi) \hat{C}^x(\pi) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{C}_z(\pi)$$

Notăm că transformările punctuale pot fi exprimate una în funcție de cealaltă. Deși rezultatul a două transformări succesive depinde în general de ordinea lor, operatorii sunt comutativi în următoarele cazuri: (1) două rotații în jurul aceleiași axe; (2) două rotații de unghi π în jurul a două axe perpendiculare între ele; (3) două rotații în plane perpendiculare între ele; (4) o rotație și o reflexie într-un plan perpendicular pe axa de rotație; (5) orice rotație (sau reflexie) și inversie față de un punct situat pe axa de rotație (sau în planul de reflexie).

1.2.8. Translația

Transformările punctuale sunt cazuri speciale de transformări spațiale. Un alt caz special este translația. Ea se definește ca o deplasare în spațiu cu un vector $\vec{a}$ arbitrar. Notând operatorul de translație cu $\hat{T}(\vec{a})$ scriem

$$\hat{T}(\vec{a})\vec{r} = \vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}$$

Deplasarea în spațiu cu vectorul $\vec{a}$ constă în deplasarea razei vectoriale a unui punct $M(\vec{r})$ cu această valoare. Evident,

$$\hat{T}(\vec{a})f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{a})$$

$$\hat{T}(\vec{a})\hat{T}(\vec{a}) = \hat{T}^2(\vec{a}) = \hat{T}(2\vec{a})$$

$$\hat{T}(\vec{a}')\hat{T}(\vec{a}) = \hat{T}(\vec{a}' + \vec{a}) = \hat{T}(\vec{a})\hat{T}(\vec{a}')$$

1.2.9. Rotația și translația

O transformare care implică rotația cu un unghi ϕ în jurul unei axe oarecare urmată de o translație cu vectorul $\vec{a}$ se numește transformare de rotație-translație și se notează cu $\{\hat{\phi} / \vec{a}\}$. Aceasta înseamnă că

$$\{\hat{\phi} / \vec{a}\}\vec{r} = \vec{r}' = \hat{\phi}\vec{r} + \vec{a} = \hat{C}(\phi)\vec{r} + \vec{a}$$

unde $\hat{\phi}$ este matricea care corespunde operației de rotație $\hat{C}(\phi)$.

Este esențial ca rotația să se facă prima și apoi să urmeze translația. Un caz special de transformare rotație-translație este translația de-a lungul axei de rotație. În acest caz axa de rotație se numește axă helicoidală. Se poate considera și reflexia σ urmată de o translație cu $\vec{a}$, care se scrie $\{\hat{\sigma} / \vec{a}\}$.

Dacă planul conține vectorul $\vec{a}$ de translație, acesta se numește plan de alunecare. Să considerăm produsul a două transformări spațiale care reprezintă fiecare o combinație de o transformare punctuală cu o translație

$$\{\hat{\phi}'/\bar{\mathbf{a}}'\} \text{ si } \{\hat{\phi}''/\bar{\mathbf{a}}''$$

Avem

$$\{\hat{\phi}''/\bar{\mathbf{a}}''\}\{\hat{\phi}'/\bar{\mathbf{a}}'\} = \{\hat{\phi}''/\bar{\mathbf{a}}''\}(\hat{\phi}'\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}') = \hat{\phi}''(\hat{\phi}'\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}') + \bar{\mathbf{a}}'' = \hat{\phi}''\hat{\phi}'\bar{\mathbf{r}} + \hat{\phi}''\bar{\mathbf{a}}' + \bar{\mathbf{a}}''$$

sau

$$\{\hat{\phi}''/\bar{\mathbf{a}}''\}\{\hat{\phi}'/\bar{\mathbf{a}}'\} = \{\hat{\phi}''\hat{\phi}'/\hat{\phi}''\bar{\mathbf{a}}' + \bar{\mathbf{a}}''$$

1.3. Grupuri de simetrie

Mulțimea operațiilor de simetrie ale unui poliedru cristalin ideal, adică a transformărilor în urma aplicării cărora acest poliedru coincide cu el însuși, formează o clasă de simetrie sau un grup punctual de simetrie a cristalului. Grupurile punctuale conțin transformări ce lasă fix un punct al corpului. Toate combinațiile posibile ale operațiilor de simetrie punctuală dau în total 32 operații, cărora le corespund 32 de grupuri punctuale sau clase de simetrie, distribuite pe singonii. Operatorii conținuți în aceste grupuri sunt următorii:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}} &= \text{identitate}; \hat{\mathbf{C}}_6 = \text{rotatie cu } 60^\circ; \hat{\mathbf{C}}_3 = \hat{\mathbf{C}}_6^2 = \text{rotatie cu } 120^\circ; \hat{\mathbf{C}}_2 = \hat{\mathbf{C}}_6^3 = \\ &= \hat{\mathbf{C}}_4^2 = \text{rotatie cu } 180^\circ; \hat{\mathbf{C}}_6^4 = \hat{\mathbf{C}}_3^2 = \text{rotatie cu } 240^\circ; \hat{\mathbf{C}}_6^5 = \text{rotatie cu } 300^\circ; \\ \hat{\mathbf{C}}_4 &= \text{rotatie cu } 90^\circ; \hat{\mathbf{C}}_4^3 = \text{rotatie cu } 270^\circ; \hat{\mathbf{J}} = \text{inversia, fata de origine, } \hat{\sigma} = \\ &= \hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{C}}_2 = \text{reflexia, } \hat{\mathbf{S}}_n \text{ (} n = 2, 3, 4, 6 \text{)} = \text{rotatia cu unghiul } 2\pi/n \text{ urmata de o} \\ &\text{reflexie intr - un plan perpendicular pe axa de rotatie.} \end{aligned}$$

Notăm că operatorul de reflexie într-un plan care conține axa principală de simetrie se notează cu $\hat{\sigma}_v$, iar operatorul de reflexie într-un plan perpendicular pe axa principală de simetrie se notează cu $\hat{\sigma}_h$.

Elementele acestor operații, adică planele de reflexie, se notează cu σ_h și, respectiv, σ_v . În mod similar se notează operatorii (cu căciulă) și elementele corespunzătoare (fără căciulă) pentru celelalte operații. Atunci când planul de reflexie conține axa C_n și bisectionează (este bisector) fiecare unghi de rotație π/n , elementul de reflexie corespunzător se notează cu σ_d . Cele 32 de grupuri punctuale sunt prezentate în Anexa A. Ansamblul tuturor elementelor de simetrie ale rețelei cristaline reale, plus translațiile proprii poartă denumirea de grup spațial. În total există 230 de grupuri spațiale diferite, distribuite pe singonii. Dintre cele 230 de grupuri spațiale, 73 se numesc simorfice iar 157 se numesc nesimorfice. Grupurile spațiale simorfice se obțin din asocierea simetriei

punctuale cu simetria de translație fără a lua în considerare axele helicoidale și planele de alunecare. Grupurile nesimorfice se generează dacă se iau în considerare și aceste două elemente. În notarea internațională sunt acceptate următoarele simboluri pentru elementele de simetrie ale grupurilor punctuale (se notează numai elementele generatoare ale simetriei, adică planele și axele): n -axă de rotație de ordinul n ($n = 2, 3, 4, 6$) (de fapt în codul internațional această axă se notează cu X sau X_n , însă majoritatea autorilor o notează simplu cu n); de exemplu 2 simbolizează axa de rotație de ordinul 2;

$\bar{n}$ = axa de simetrie de inversie de ordinul n (o rotație cu $2\pi/n$ urmată de o reflexie)

m – plan de reflexie; nm – axă de rotație de ordinul n și plan de reflexie care conține axa de rotație; n/m – axă de rotație de ordinul n și plan de reflexie perpendicular pe ea; dacă n este par în acest caz există și un centru de simetrie.

$\bar{n}m$ = axa de inversie și plan de reflexie în care este continuată axa;

Notăm că în toate aceste notații m nu reprezintă un număr și prin urmare nu se înlocuiește cu cifre. De exemplu, nm/m înseamnă axă de rotație cu ambele tipuri de plane de reflexie; $n2$ – axă de rotație și o axă de rotație de ordinul 2 normală pe ea. Dacă un grup conține o axă de rotație de ordinul 4 și alta de ordinul 3, scriem 43. Dacă un grup conține o axă de rotație de ordinul 4 și două seturi de plane de reflexie care conțin axa, atunci îl reprezentăm prin simbolurile $4mm$. Există și o notație internațională prescurtată. Pentru grupurile punctuale conținute în cele 7 singonii, aceste notații sunt prezentate în Anexa. O observație trebuie făcută asupra semnificației $n2$. De exemplu, grupul 23 diferă de grupul 32 deoarece în primul caz axele de rotație nu fac unghi drept între ele, pe când în al doilea caz acestea fac unghi drept între ele. În simbolistica Schoenflies, pe care o folosim în expunerea noastră, se utilizează următoarele notații: C_n – o singură axă de simetrie de ordinul n ; D_n – o singură axă de simetrie de ordinul n și n axe 2, perpendiculare pe ea. Axa unică se consideră totdeauna verticală, adică axa z . Dacă există mai multe axe, atunci se consideră axa verticală cea de ordinul cel mai mare. Indicii v , h , d reprezintă planele de simetrie adăugate axei verticale respective: v – verticale, h – orizontale, d – diagonale. Cu T se notează axele de simetrie ale tetraedrului cubic și cu O , axele de simetrie ale octaedrului cubic. De exemplu, C_n înseamnă o singură axă verticală polară de ordinul n (Se numește dreaptă polară dreapta care are proprietăți diferite în sensuri diferite. În cristalele în care există centru de simetrie nu pot exista drepte polare.); C_{nv} – o singură axă

polară verticală de ordinul n și n plane de simetrie care trec prin ea; C_{nh} – o singură axă n și un plan de simetrie perpendicular pe ea; D_n – o singură axă verticală de ordinul n și n axe 2 perpendiculare pe ea; D_{nh} – o singură axă verticală de ordinul n și un plan de simetrie perpendicular pe ea; S_n – o singură axă verticală de rotație-reflexie de ordinul n ; $V = D_2$ – o combinație de trei axe de ordinul doi, perpendiculare între ele; $V_h = D_{2h}$ – trei axe de ordinul 2 reciproc perpendiculare și planurile perpendiculare pe fiecare dintre axe; $V_D = D_{2d}$ – trei axe 2 reciproc perpendiculare și planurile diagonale; T – axele de simetrie ale tetraedrului; T_d – axele de simetrie ale tetraedrului și planurile diagonale; T_h – axele de simetrie ale tetraedrului și planurile sistemului de coordonate; O – axele de simetrie ale octaedrului; O_h – axele de simetrie ale octaedrului și planurile sistemului de coordonate.

O clasificare importantă a grupurilor cristalografice este împărțirea în cele 7 singonii. La baza acestei clasificări stă criteriul simetriei punctuale a rețelei spațiale a cristalului, care se materializează în simetria paralelipipedului elementar (celulei elementare) și care se exprimă prin anumite relații între constantele de rețea și unghiurile lui. Caracteristicile singoniilor și repartizarea în funcție de ele a grupurilor, sunt date în Tabela 1.1. În cazul singoniei triclinice atât constantele de rețea cât și unghiurile dintre vectorii fundamentali sunt diferite între ele: $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ și $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. În singonia cu simetria cea mai înaltă, cea cubică, $a_1 = a_2 = a_3$; $\alpha = \beta = \gamma$. Celelalte cazuri – singoniile hexagonală, trigonală (care se mai numește și romboedrică), tetragonală, ortorombică, triclinică și monoclinică – sunt cazuri intermediare și se caracterizează prin valorile tuturor sau ale unora dintre unghiuri de 90° (sau unele de 60°) sau prin egalitatea între ele a tuturor sau numai a unora dintre constantele de rețea. De fapt, existența a numai 7 singonii este determinată de faptul că există numai șapte tipuri de rețele simple, cărora le corespund 7 celule primitive (unitate), pentru care anumite grupuri punctuale sunt compatibile cu simetria de translație. Aceasta înseamnă că orice element al grupului compatibil trebuie să transforme un vector al rețelei într-un alt vector al rețelei. Trei condiții limitează posibilitatea existenței a numai 7 singonii: (1) O rețea simplă este simetrică (invariantă) la inversie (J); pentru un vector $\vec{a}_n$ există totdeauna un vector $-\vec{a}_n$. (2) Numai axele de rotație de ordinul doi, trei, patru și șase sunt compatibile cu simetria de translație (ceea ce s-a demonstrat în paragraful 1.2). (3) Dacă un grup punctual al unei rețele simple conține o axă C_n , când $n > 2$ aceasta trebuie să conțină de asemenea elementul de simetrie C_{nv} . Grupurile care caracterizează o singonie sunt subgrupuri unul față de altul.

Tabela 1.1

Singonii (sisteme cristaline)	Clase cristaline (subgrupuri)
1. Triclinic $S_2 = C_1$	$E, C_1 = \{E, J\}$
2. Monoclinic C_{2h}	$C_{1h} = C_s = \{E, \sigma_h\}, C_2, C_{2h}$
3. Ortorombic D_{2h}	C_{2v}, D_2, D_{2h}
4. Tetragonal D_{4h}	$C_4, C_{4v}, C_{4h}, S_4, D_{2d}, D_4, D_{4h}$
5. Rhomboedric (Trigonal) D_{3d}	$C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$
6. Hexagonal D_{6h}	$C_6, C_{3h}, C_{6h}, C_{6v}, D_{3h}, D_6, D_{6h}$
7. Cubic O_h	T, T_h, T_d, O, O_h

Grupurile punctuale de simetrie cristalină (care sunt 32) se mai numesc și clase cristaline. Cele trei condiții enunțate mai sus sunt satisfăcute numai de către 7 grupuri punctuale: S_2 (se mai numește și C_1 – axă de inversie), C_{2h} , D_{2h} , D_{3d} , D_{4h} , D_{6h} și O_h . Grupurile S_2 , C_{2h} și D_{2h} au $n = 2$ și prin urmare, în aceste cazuri nu este necesară cea de a treia condiție. Se poate găsi ușor că aceste trei grupuri îndeplinesc primele două condiții. Grupul C_{nv} nu are centru de inversie iar grupul C_{nh} ($n > 2$) nu include grupul C_{nv} . Grupul D_{3h} nu conține centru de inversie și trebuie înlocuit cu grupul D_{3d} . Grupurile D_{4h} , D_{6h} și O_h satisfac cele trei condiții de mai sus. Deoarece o clasă cristalină este un subgrup care poate aparține la câteva sisteme cristaline, ea se consideră că aparține sistemului cu simetria cea mai joasă. De exemplu clasa cristalină $C_1 = \{E, J\}$ este un subgrup al tuturor sistemelor cristaline deoarece toate rețelele simple au un centru de inversie. Însă noi o clasificăm ca aparținând sistemului triclinic deoarece acesta nu mai are alte elemente de simetrie. Când determinăm de exemplu clasele sistemului tetragonal D_{4h} avem în vedere că grupul D_{4h} conține 16 elemente: $E, C_2, 2C_4, 2C'_2$ (axe horizontale de ordinul 2), $2C''_2$ (axe horizontale de ordinul doi), $J = C_2\sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d, 2S_4$. Dintre acestea, subgrupurile $E, C_1, C_{1h} = \{E, \sigma_h\}, C_{2h}$ și D_{2h} trebuie să fie clasificate ca aparținând sistemelor triclinic, monoclinic și ortorombic. Prin urmare, numai clasele cristaline $C_4, C_{4v}, C_{4h}, S_4, D_{2d}, D_4, D_{4h}$ sunt clasificate ca aparținând sistemului tetragonal. Există o justificare fizică a apartenenței unei clase la sistemul cristalin de cea mai joasă simetrie: este puțin probabil ca atomii unui cristal aparținând unei clase cristaline date să formeze o rețea Bravais de simetrie mai înaltă decât cea necesară pentru realizarea acestei clase (această condiție este impusă de minimul potențialului termodinamic al cristalului).

Dacă s-ar realiza această situație puțin probabilă cristalul s-ar găsi într-o stare metastabilă și o perturbare mică (de exemplu prin încălzire) ar determina trecerea sa în starea de echilibru cu rețeaua Bravais de simetrie mai joasă. De la o rețea cu simetrie mai înaltă se poate trece la o rețea cu simetrie mai joasă printr-o deformare infinitezimală. De exemplu, un cristal care aparține clasei D_4 și a cristallizat în sistemul cubic (de simetrie înaltă) poate trece în sistemul tetragonal sub acțiunea unei interacții neglijabile care mărește sau micșorează o muchie a cubului față de celelalte două, transformându-l pe acesta într-o prismă cu baza un pătrat. Există o excepție de la această regulă și anume de la rețeaua hexagonală nu se poate trece printr-o astfel de transformare infinitezimală la rețeaua romboedrică de simetrie mai joasă. În aceste rețele atomii sunt așezați în plane perpendiculare pe axa de ordinul șase în cazul rețelei hexagonale (Fig.1.6a) și pe axa de ordinul trei (deci de simetrie maijoasă) în cazul rețelei rhomboedrice (Fig.1.6b)

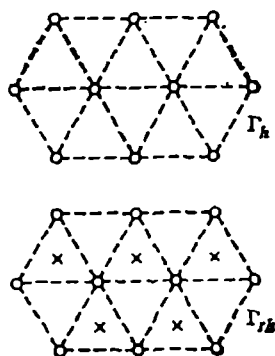


Fig.1.6

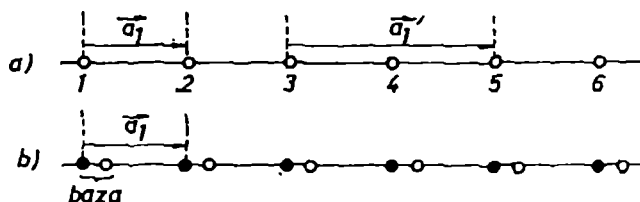


Fig.1.7

Într-un plan atomii sunt localizați în vârfurile unui triunghi echilateral dar în timp ce în rețeaua hexagonală atomii dintr-un strat sunt așezați deasupra celor din stratul vecin, în cazul rețelei rhomboedrice atomii din stratul vecin sunt așezați în dreptul centrelor triunghiurilor echilaterale ale stratului superior (X și O în Fig.1.6b). Clasele cristaline ale sistemului rhomboedric sunt subgrupuri ale grupului D_{6h} al structurii hexagonale. În încheiere notăm că în funcție de numărul de direcții unice (direcția unică este direcția singulară, care nu se repetă în cristal) și de axele de simetrie existente, cristalele se împart în trei categorii. Categoria superioară, în care nu există direcții unice. Această categorie conține un singur sistem, sistemul cubic, care se caracterizează printre altele prin existența a patru axe de simetrie de ordinul trei (aceasta este simetria caracteristică). Categoria medie se caracterizează printr-o singură direcție unică care coincide cu o axă de simetrie unică, de ordinul 3, 4 sau 6. Din categoria medie fac parte următoarele

trei sisteme cristaline: (1) sistemul trigonal (rhomboedric) căruia îi este caracteristică existența unei singure axe principale de simetrie 3 sau 3 bar; (2) sistemul tetragonal căruia îi este caracteristică existența unei singure axe principale de simetrie 4 sau 4 bar; (3) sistemul hexagonal căruia îi este caracteristică existența unei singure axe principale de simetrie 6 sau 6 bar. Categoria inferioară se caracterizează prin câteva direcții unice și nu conține axe de simetrie de ordin mai mare decât doi. Din această categorie fac parte următoarele trei sisteme: (a) sistemul triclinic (“cu trei înclinări”), nu conține nici axe nici plane de simetrie; (b) sistemul monoclinic (“uniînclinat”), care are o singură axă de simetrie de ordinul doi sau un singur plan de simetrie, sau o axă și un plan de simetrie; (c) sistemul ortorombic care se caracterizează prin aceea că are trei axe 2 sau trei plane de simetrie. Unii autori consideră că există șapte sisteme cristaline și numai șase singonii (nu șapte). La acești autori noțiunea de singonie coincide cu noțiunea de sistem pentru toate sistemele în afară de sistemele trigonal și hexagonal care sunt ambele cuprinse în singonia hexagonală. Împărțirea în singonii determină alegerea sistemului de coordonate cristalografice și a tripletului de vectori fundamentali care-l caracterizează $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ sau altfel spus alegerea matricii $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, α , β , γ (Fig.1.2). În cele ce urmează noi considerăm că există șapte singonii, corespunzătoare celor șapte sisteme cristaline.

1.4. Tipuri fundamentale de rețele. Rețeaua liniară

Există trei tipuri fundamentale de rețele: liniare, plane și spațiale. În acest paragraf vom discuta rețeaua liniară. În Fig.1.7a se reprezintă rețeaua cristalină liniară simplă iar în fig.1.7b se reprezintă rețeaua liniară cu bază. În rețeaua liniară (unidimensională) simplă, nodurile sunt distribuite periodic, echidistant, de-a lungul unei drepte. Dacă în noduri plasăm atomi identici obținem o structură cristalină. Vectorul $\mathbf{a}_1$, care unește doi atomi vecini, este vectorul fundamental și cu ajutorul lui se poate construi prin translație, pornind dintr-un nod, întreaga rețea. Un vector al rețelei se scrie

$$\vec{\mathbf{R}}' = \vec{\mathbf{R}} + n_1 \vec{\mathbf{a}}_1$$

n_1 fiind număr întreg. $\vec{\mathbf{R}}$ este vectorul unui nod de referință. Definim celula unitate, ca fiind acea regiune din rețea cu ajutorul căreia se poate construi, prin translație, întreaga rețea. În Fig.1.8a celula unitate este regiunea cuprinsă între două noduri vecine alese arbitrar. Dacă celula unitate conține un singur nod atunci ea se numește celulă unitate primitivă sau celulă primitivă. Nodurile de la capetele unei celule participă la numărul de noduri din celulă cu 1/2, fiecare nod aparținând la două celule vecine. Dacă în rețeaua din Fig.1.7a plasăm alternativ atomi de

două tipuri, adică unui nod îi atașăm o bază formată din doi atomi, obținem o structură cristalină cu bază, cu doi atomi pe celulă, care este reprezentată în Fig.1.7b. O celulă unitate este caracterizată de următoarele mărimi: volumul celulei, Ω_0 , numărul de atomi din celulă, s , densitatea de noduri sau atomi și numărul de vecini. În cele două tipuri de celule unidimensionale, reprezentate în Fig.1.7, avem: $\Omega_0 = a_1$, densitatea de atomi = $1/a_1$, numărul atomilor pe celulă $s = 1$ pentru celula simplă și $s \geq 2$ pentru celula cu bază, iar numărul vecinilor de ordinul întâi este egal cu 2 pentru celula simplă și cu 1 pentru celula cu bază. Prin vecini de ordinul întâi se înțeleg nodurile (atomii) cei mai apropiați de un atom dat, situați la aceeași distanță de acesta. Se pot defini vecini de ordinul întâi, doi etc. În afară de proprietatea de translație rețeaua liniară posedă și un centru de simetrie. Astfel, fiecare nod al rețelei, ca și fiecare punct, care se află la jumătatea distanței dintre două noduri, constituie un centru de inversie față de care la nodurile cu vector de poziție $\vec{R}$ corespund noduri cu vector de poziție $-\vec{R}$. Această rețea simplă se numește rețea Bravais. O rețea Bravais prin definiție posedă atât simetria de translație cât și simetria grupurilor punctuale. Notăm că rețeaua unidimensională cu bază are centrul de inversie situat în noduri (atomi) numai dacă atomii (diferiți) sunt echidistanți. Există două tipuri de rețele: rețele Bravais (în care fiecărui nod i se atașează un singur atom) și rețele cu bază, care se obțin din rețelele Bravais prin atașarea în mod identic fiecărui nod a unei baze formată dintr-un ansamblu de s atomi ($s \geq 2$).

1.5. Rețele plane

1.5.1. Rețele Bravais

Există cinci tipuri de rețele Bravais bidimensionale: oblică, pătrată, dreptunghiulară, hexagonală și rectangulară centrată. Aceste rețele se pot obține cu ajutorul rețelei Bravais unidimensionale prin deplasarea acesteia în plan cu un vector de forma $n_2 \vec{a}_2$ într-o direcție care face un unghi diferit de zero cu direcția rețelei unidimensionale. Prin urmare, vectorul de poziție al unui punct al rețelei bidimensionale se scrie

$$\vec{R}' = \vec{R} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$$

Unde n_1 și n_2 sunt numere întregi. Cea mai generală rețea Bravais bidimensională este rețeaua oblică caracterizată prin $a_1 \neq a_2$ și unghiul dintre $\vec{a}_1$ și $\vec{a}_2$, $\alpha_{12} \neq 90^\circ$. Celula sa unitate primitivă este un paralelogram. Posedă următoarele elemente de simetrie: translația (discretă) și rotații de unghi π sau 2π

în jurul oricărui nod (axele de rotație C_2 și C_4). Dacă rețeaua este invariantă la rotația $2\pi/4$ atunci aceasta este o rețea pătrată (Fig.1.8a).

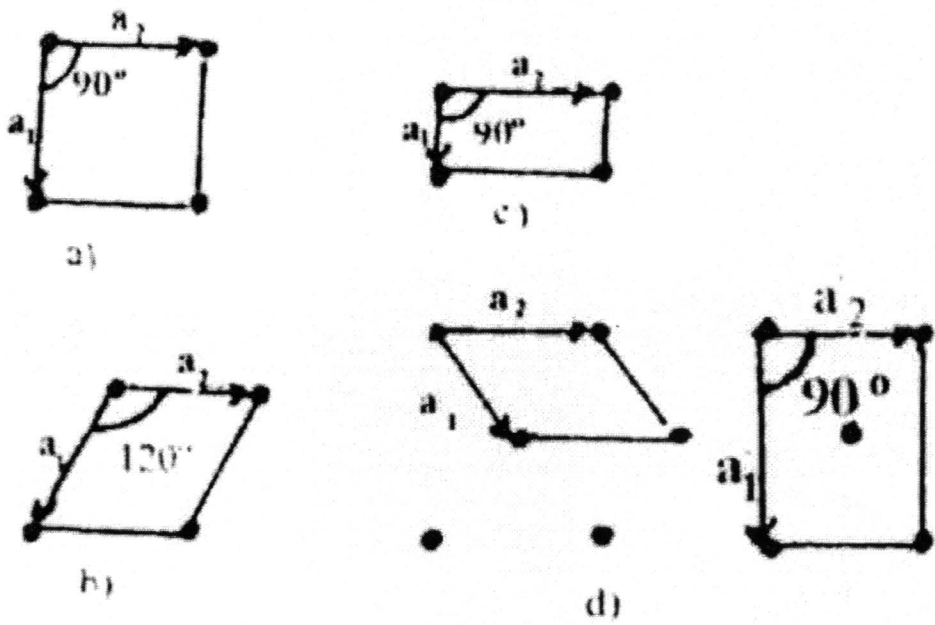


Fig.1.8

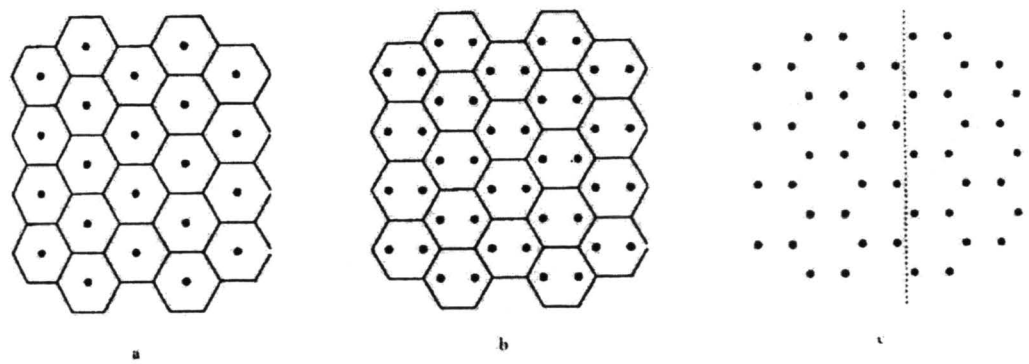


Fig.1.9

Rețeaua pătrată are ca tracteristicile $a_1 = a_2$ și $\alpha_{12} = 90^\circ$. Posedă următoarele elemente de simetrie: translația și rotația cu $2\pi/4$ în jurul unei axe trecând printr-un nod și fiind perpendiculară pe plan. Operațiile de rotație cu $2\pi/3$ și $2\pi/6$ necesită o rețea hexagonală (Fig.1.8b). Rețeaua hexagonală are caracteristicile $a_1 = a_2$ și $\alpha_{12} = 120^\circ$. Elementele de simetrie ale acestei rețele sunt translația și axe de

rotație de ordinul 6 ce trec prin noduri precum și axe de rotație de ordinul doi ca la rețeaua oblică. I se spune hexagonală deoarece trei asemenea romburi alcătuiesc un hexagon. Rețeaua dreptunghiulară (Fig.1.8c) are $a_1 \neq a_2$ și $\alpha_{12} = 90^\circ$. Ea posedă în plus față de elementele de simetrie ale rețelei oblice și reflexii (oglindiri) față de direcțiile (axe) a_1 și a_2 . Rețeaua dreptunghiulară centrată (Fig.1.8d) sau rombică este caracterizată de $a_1 = a_2$ și $\alpha_{12} \neq 60^\circ$ sau 90° . Celula primitivă este rombică. În plus, față de elementele de simetrie ale rețelei oblice posedă reflexie față de diagonala rombului. Se mai poate construi o celulă unitate dreptunghiulară, centrată, neprimitivă cu $a'_1 \neq a'_2$ și $\alpha_{12} = 90^\circ$. Constantele rețelei plane sunt a_1 și a_2 , aria celulei unitate este $\Omega_0 = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$, numărul atomilor pe celula unitate primitivă este egal cu unu, numărul vecinilor de ordinul întâi este 2 la rețelele oblică, dreptunghiulară și rombică, 4 la rețeaua pătrată și 6 la rețeaua hexagonală.

1.5.2. Rețele cu bază

Cele mai multe rețele existente în natură nu sunt rețele Bravais (în care fiecărui nod i se atașează un singur atom), ci sunt rețele cu bază. Rețelele cu bază se obțin din rețelele Bravais prin atașarea fiecărui nod în mod identic a unei baze formate din s atomi ($s \geq 2$). Un exemplu de rețea cu bază este rețeaua hexagonală de tip fagure reprezentată în Fig.1.9. Ea se obține dintr-o rețea hexagonală Bravais reprezentată în Fig.1.9a, care are vectorii fundamentali (proiecțai pe două axe rectangulare paralele cu diagonalele rombului din Fig.1.8b)

$$\vec{a}_1 = a \left(\sqrt{\frac{3}{2}}, \frac{1}{2} \right); \quad \vec{a}_2 = a \left(\sqrt{\frac{3}{2}}, -\frac{1}{2} \right)$$

în care fiecărui nod al rețelei i se atașează doi atomi (Fig.1.9b) în pozițiile

$$\vec{u}_1 = a \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}, 0 \right); \quad \vec{u}_2 = a \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}, 0 \right)$$

Rețeaua fagure se vede mai clar în Fig.1.9c. Deoarece atomii din dreapta și din stânga din fiecare celulă nu au vecini identici rețeaua fagure nu este o rețea Bravais ci o rețea cu bază. Rețeaua cu bază pierde o parte din proprietățile de simetrie ale rețelei Bravais din care s-a obținut. Linia punctată din Fig.1.9c reprezintă o linie de de oglindire. Rețeaua fagure este invariantă atunci când suferă o translație pe verticală cu $a/2$ și apoi este reflectată în această linie. Dar ea nu este invariantă la fiecare din cele două operații luate separat.

1.6. Rețele spațiale

Rețelele spațiale se pot genera prin deplasarea rețelei plane, după o direcție neconținută în planul inițial, cu un vector $n_3 \vec{a}_3$ ($n_3 =$ număr întreg). Vectorii fundamentali, primitivi, ai rețelei tridimensionale sunt $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, astfel că un nod al rețelei are ca vector de poziție

$$\vec{R}' = \vec{R} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (5.1)$$

unde $\vec{R}$ este vectorul de poziție al altui nod al rețelei; n_1, n_2, n_3 sunt numere întregi. Așa cum am observat în paragraful 1.1 celula unitate este poliedrul cu ajutorul căruia se poate construi întreaga rețea prin translații discrete iar celula unitate primitivă (numită și celula primitivă) este celula care conține un singur nod. Compatibilitatea dintre grupurile de simetrie punctuale și translație conduce la existența a 14 tipuri de rețele simple, numite rețele Bravais, împărțite în șapte singonii (numite și sisteme cristaline). Le prezentăm în cele ce urmează. Există 230 tipuri de rețele tridimensionale cu bază, care se obțin din rețelele Bravais prin atașarea, în mod identic, la fiecare nod al rețelei Bravais a unei baze formate dintr-un ansamblu de s atomi ($s \geq 2$). Menționăm că în rețeaua Bravais fiecărui nod i se atașează un singur atom.

1.6.1. Sistemul triclinic. ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$)

Celula unitate a rețelei Bravais a sistemului triclinic reprezintă un paralelipiped cu muchii de lungimi diferite și unghiuri diferite între ele. Deoarece nici un unghi nu este egal cu $\pi/2$, rețeaua este specificată dacă se dau toate aceste mărimi: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (Fig.1.10).

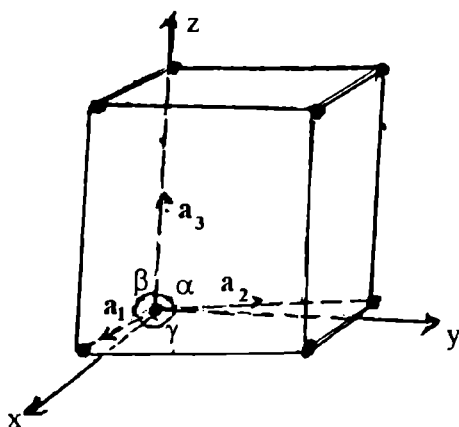


Fig.1.10

Se consideră că rețeaua este generată printr-o translație a trei vectori fundamentali de lungimi diferite, care fac între ei unghiuri diferite. Vectorul de translație T se poate scrie sub formă matricială, dacă scriem vectorii primitivi ai rețelei într-un sistem de coordonate rectangulare. Componentele vectorului $\bar{a}_i$ vor fi a_{ix}, a_{iy}, a_{iz} unde $i = 1, 2, 3$. Prin urmare,

$$\mathbf{n}_1 \bar{\mathbf{a}}_1 + \mathbf{n}_2 \bar{\mathbf{a}}_2 + \mathbf{n}_3 \bar{\mathbf{a}}_3 = \begin{pmatrix} \mathbf{n}_1 \mathbf{a}_{1x} + \mathbf{n}_2 \mathbf{a}_{2x} + \mathbf{n}_3 \mathbf{a}_{3x} \\ \mathbf{n}_1 \mathbf{a}_{1y} + \mathbf{n}_2 \mathbf{a}_{2y} + \mathbf{n}_3 \mathbf{a}_{3y} \\ \mathbf{n}_1 \mathbf{a}_{1z} + \mathbf{n}_2 \mathbf{a}_{2z} + \mathbf{n}_3 \mathbf{a}_{3z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1x} & \mathbf{a}_{2x} & \mathbf{a}_{3x} \\ \mathbf{a}_{1y} & \mathbf{a}_{2y} & \mathbf{a}_{3y} \\ \mathbf{a}_{1z} & \mathbf{a}_{2z} & \mathbf{a}_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{n}_1 \\ \mathbf{n}_2 \\ \mathbf{n}_3 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{A}} \mathbf{n} \quad (5.2)$$

Suma a două deplasări $\bar{\mathbf{A}} \mathbf{n}$ și $\bar{\mathbf{A}} \mathbf{m}$ este $\bar{\mathbf{A}} (\mathbf{n} + \mathbf{m})$. Matricea $\bar{\mathbf{A}}$ caracterizează complet translația rețelei. Lungimea vectorilor primitivi (a, b, c) se află ridicând la pătrat elementele dintr-o coloană și adunându-le. Matricea de translație a sistemului triclinic este

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a \sin \beta & a_{2x} & 0 \\ 0 & a_{2y} & 0 \\ a \cos \beta & a_{2z} & c \end{pmatrix}$$

unde

$$a_{2z} = b \cos \alpha$$

$$a_{2x} = b (\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta) / \sin \beta$$

$$a_{2y}^2 = b^2 \sin^2 \alpha - a_{2x}^2$$

Celula unitate este un paralelipiped oblic cu baza un paralelogram. Sistemul triclinic conține o singură rețea Bravais, rețeaua triclinică simplă care conține noduri numai în vârfurile paralelipipedului. Celula unitate conține un singur nod și deci este o celulă unitate primitivă. Celula unitate primitivă Wigner-Seitz poate fi aleasă sub multe forme diferite.

1.6.2 Sistemul monoclinic

În acest caz a , b , c sunt diferite, $\alpha = \gamma = \pi/2$ iar β nu este unghi drept. De aceea pentru caracterizarea rețelei trebuie cunoscute mărimile a , b , c și β .

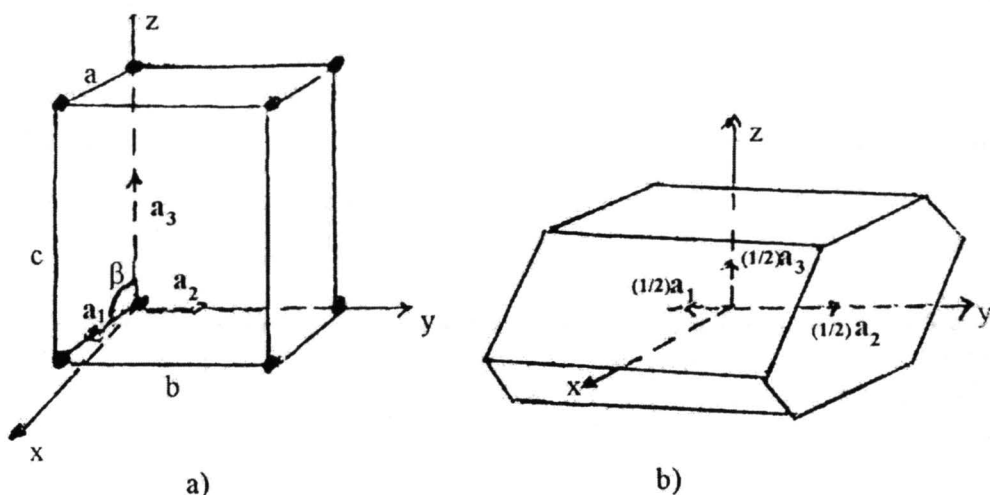


Fig.1.11

Celula unitate este un paralelipiped drept cu baza un paralelogram. Așa după cum vom demonstra mai jos există două tipuri de rețele Bravais caracteristice acestui sistem: rețeaua monoclinică simplă (Fig.1.11a), care are noduri numai în vârfurile paralelipipedului, și rețeaua monoclinică cu baze centrate (Fig.1.12a) care are noduri și în centrele celor două baze așa cum se observă pe figură.

Cele două rețele Bravais au următoarele matrici de transformare

$$\bar{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} a \sin \beta & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ a \cos \beta & 0 & c \end{pmatrix}$$

pentru rețeaua simplă și

$$\bar{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\mathbf{a} & \frac{1}{2}\mathbf{a} & c\cos\beta \\ -\frac{1}{2}\mathbf{b} & \frac{1}{2}\mathbf{b} & 0 \\ 0 & 0 & c\sin\beta \end{pmatrix}$$

pentru rețeaua cu baze centrate. În acord cu relația (5.2) vectorii $\vec{a}$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ reprezintă vectorii celulei unitate primitive paralelipipedice ai rețelei respective. De asemenea în Fig.1.11b și 1.12b sunt prezentate celulele Wigner-Seitz, care sunt de asemenea celule unitate primitive, pentru cele două cazuri. Volumul celulei primitive paralelipipedice este egal cu volumul celulei primitive Wigner-Seitz.

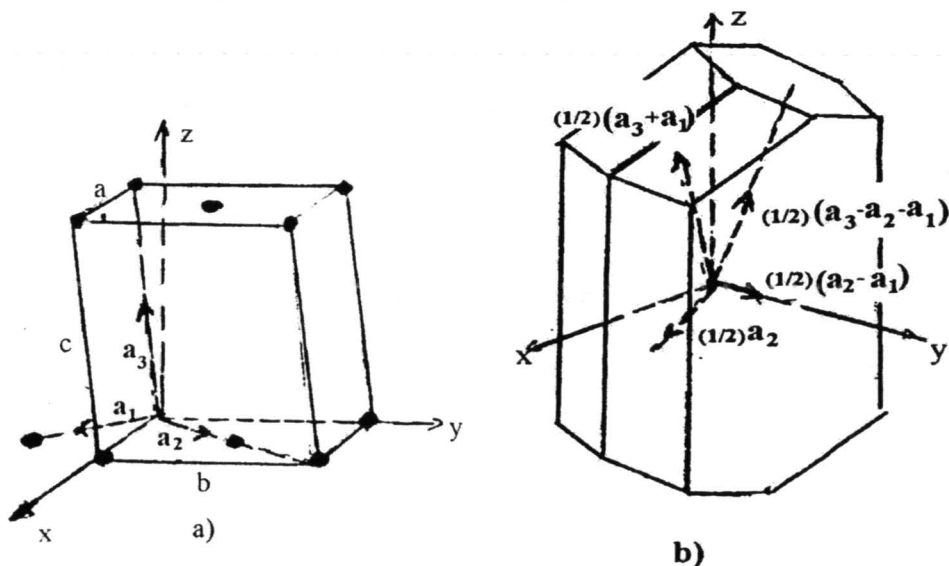


Fig.1.12

În continuare vom demonstra posibilitatea existenței a două rețele Bravais pentru sistemul monoclinic. Mai întâi vom arăta că în cazul sistemului monoclinic, care prezintă simetrie C_{2h} , doi vectori fundamentali, de exemplu $\vec{a}_1$ și $\vec{a}_3$, se află în planul σ_h care este perpendicular pe axa C_2 , considerată pe figură în direcția y. Fie vectorii $\mathbf{a}_1$ și $\mathbf{a}_3$ care nu sunt situați într-un plan care trece prin axa

C_2 . Vectorii $\vec{a}_1 + \hat{\sigma}_h \vec{a}_1$ și $\vec{a}_2 + \hat{\sigma}_h \vec{a}_2$ sunt de asemenea vectori ai rețelei și deoarece $\hat{\sigma}_h \vec{a}$ este un vector al rețelei obținut din $\vec{a}$ prin reflexia în σ_h , se poate vedea ușor că se găsesc în planul σ_h . Dar aceasta înseamnă că $\vec{a}_1$ și $\vec{a}_2$ pot fi situați în planul σ_h . Considerăm că celălalt vector fundamental, $\vec{a}_2$, are două componente $\vec{a} \parallel C_2$ și $\vec{b} \perp C_2$, adică $\vec{a}_2 = \vec{a} + \vec{b}$.

Vectorul rețelei

$$\hat{C}_2 \vec{a}_2 - \vec{a}_2 = \hat{C}_2 (\vec{a} + \vec{b}) - \vec{a} - \vec{b} = \vec{a} - \vec{b} - \vec{a} - \vec{b} = -2\vec{b}$$

se află în planul σ_h și prin urmare

$$2\vec{b} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2$$

unde m_1 și m_2 sunt numere întregi sau zero. Se poate rescrie

$$\vec{a}_2 = \vec{a} + \vec{b} = \vec{a} + \frac{m_1}{2} \vec{a}_1 + \frac{m_2}{2} \vec{a}_2$$

Dacă din vectorul $\vec{a}_2$ se scade vectorul $n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$, vectorul obținut

$$\vec{a}'_2 = \vec{a}_2 - n_1 \vec{a}_1 - n_2 \vec{a}_2$$

va fi de asemenea un vector fundamental al rețelei. Rescriem acest vector

$$\begin{aligned} \vec{a}'_2 &= \vec{a}_2 - n_1 \vec{a}_1 - n_2 \vec{a}_2 = \vec{a} + \frac{m_1}{2} \vec{a}_1 + \frac{m_2}{2} \vec{a}_2 - n_1 \vec{a}_1 - n_2 \vec{a}_2 = \\ &= \vec{a} + \left(\frac{m_1}{2} - n_1 \right) \vec{a}_1 + \left(\frac{m_2}{2} - n_2 \right) \vec{a}_2 \end{aligned}$$

și alegem coeficienții lui $\vec{a}_1$ și $\vec{a}_2$ pozitivi și nu mai mari decât unitatea. În funcție de valorile pare sau impare ale lui m_1 și m_2 , rezultă următoarele patru cazuri:

$$1) \vec{a}'_2 = \vec{a}; \quad 2) \vec{a}'_2 = \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{a}_1$$

$$3) \vec{a}'_2 = \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{a}_1 + \frac{1}{2} \vec{a}_3$$

$$4) \vec{a}'_2 = \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{a}_3$$

Se observă că dacă vectorul fundamental $\vec{a}_3$ se înlocuiește cu $\vec{a}_2 + \vec{a}_3$ relația (4) se transformă în relația (3) iar diferența dintre (4) și (2) constă numai în substituirea lui $\vec{a}_3$ cu $\vec{a}_1$. Deci între aceste trei relații nu există o diferență esențială. Prin urmare diferă esențial între ele numai rețeaua simplă (1) și una din celelalte trei. Acetor două cazuri le corespund următoarele orientări ale vectorului de bază $\vec{a}_1, \vec{a}_3 \perp \vec{a}_2$ și $\vec{a}_1, \vec{a}_3 \perp 2\vec{a}_2 - \vec{a}_1$.

Primul caz corespunde rețelei monoclinice simple iar al doilea caz corespunde rețelei monoclinice cu baze centrate. În al doilea caz vectorul corespunzător centrului bazei de jos este $\vec{a}_2$ iar cel corespunzător bazei superioare este $\vec{a}_2 + \vec{a}_1$. Centrele celorlalte patru fețe ale paralelipipedului considerat nu coincid cu terminalele vectorilor grupului de translație. Pentru rețeaua monoclinică simplă cei șase vectori $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm \vec{a}_3$ sunt invarianți la transformările grupului C_{2h} pe când pentru rețeaua monoclinică cu baze centrate invarianți la aceste transformări sunt vectorii $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm 2(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$.

1.6.3. Sistemul orthorombic

În acest caz $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ iar laturile a, b, c sunt diferite între ele. Celula unitate este un paralelipiped drept cu baza dreptunghiulară. Există patru tipuri de rețele Bravais care fac parte din sistemul orthorombic: rețeaua orthorombică simplă, rețeaua orthorombică cu baze centrate, rețeaua orthorombică cu fețe centrate și rețeaua orthorombică cu volum centrat. În rețeaua orthorombică simplă atomii sunt aranjați numai în nodurile paralelipipedului (Fig.1.13a).

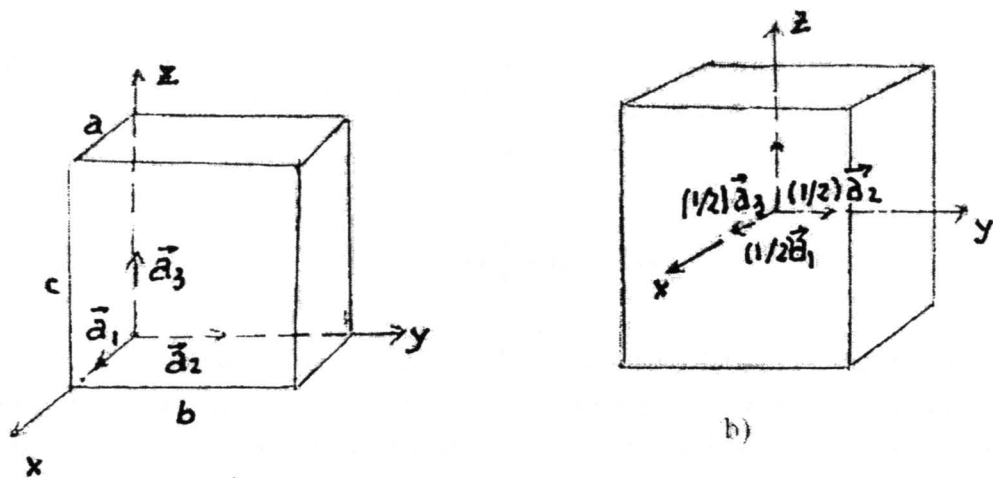


Fig.1.13

Matricea de translație este de forma

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

Se poate considera că rețeaua orthorombică simplă este alcătuită din punctele generate de către trei vectori de translație primitivi, perpendiculari între ei, de lungimi arbitrare. Celula Wigner-Seitz a acestei rețele este reprezentată în Fig.1.13b. Rețeaua orthorombică cu baze centrate conține în plus față de rețeaua simplă noduri situate în mijlocul celor două baze (Fig.1.14a).

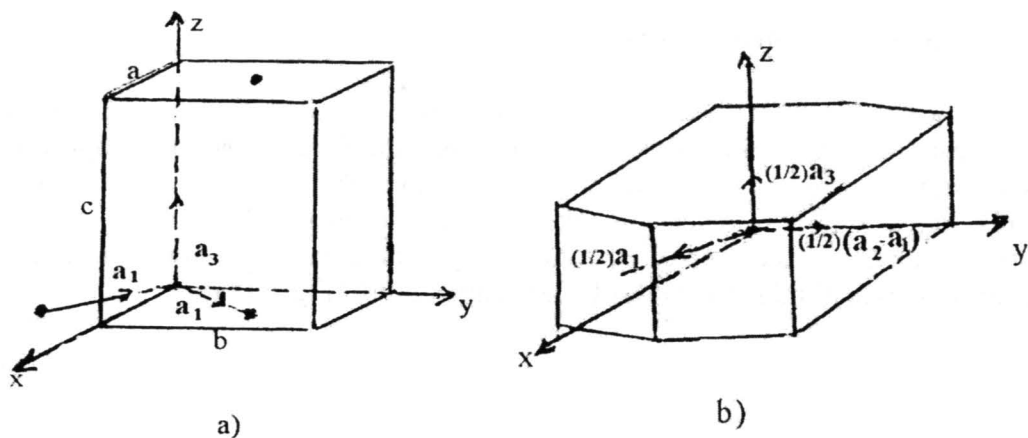


Fig.1.14

Matricea de translație este de forma

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}\mathbf{a} & \frac{1}{2}\mathbf{a} & 0 \\ -\frac{1}{2}\mathbf{b} & \frac{1}{2}\mathbf{b} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

Se poate considera că este generată de către doi vectori fundamentali de translație, de lungimi egale, care fac între ei un unghi arbitrar și de al treilea vector fundamental de translație, de lungime arbitrară, normal pe planul primilor doi vectori. Vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ definiți de relația (5.2) cu această matrice de translație reprezintă vectorii fundamentali ai celulei unitate primitive paralelipipedice ai rețelei ortorombice cu baze centrate. În Fig.1.14b este reprezentată celula unitate primitivă Wigner-Seitz. Ea este mărginită sus și jos de plane mediatoare pe $\pm \vec{a}_3$ iar celelate fețe (fețele laterale) sunt plane mediatoare pe vectorii $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm (1/2)(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$.

Rețeaua orthorombică cu fețe centrate are noduri atât în vârfurile paralelipedului cât și în centrele tuturor fețelor, inclusiv ale bazelor (Fig.1.15).

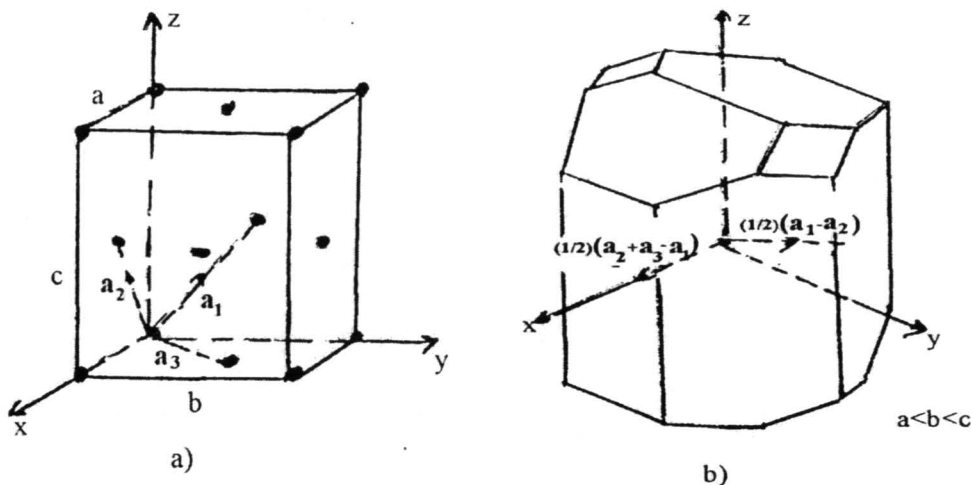


Fig.1.15

Matricea de translație este de forma

$$\bar{\mathbf{A}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & a & a \\ b & 0 & b \\ c & c & 0 \end{pmatrix}$$

Să considerăm ca origine un nod al rețelei situat în colțul unui cristal de formă rectangulară având muchiile inegale. Vectorii fundamentali de translație pornesc din origine și au terminalele situate în punctele din centrele a trei fețe adiacente. Rețeaua este generată de către acești trei vectori fundamentali de translație. Vectorii $\bar{\mathbf{a}}_1, \bar{\mathbf{a}}_2, \bar{\mathbf{a}}_3$ definiți de relația (5.2) cu această matrice reprezintă vectorii fundamentali ai celulei unitate primitive paralelipipedice a rețelei ortorombice cu fețe centrate. Celula Wigner-Seitz este reprezentată în fig.1.15b pentru $a < b < c$. Celula este limitată lateral de către planele mediatoare pe vectorii $\pm \bar{\mathbf{a}}_1, \pm(\bar{\mathbf{a}}_1 - \bar{\mathbf{a}}_3), \pm(\bar{\mathbf{a}}_1 + \bar{\mathbf{a}}_2 - \bar{\mathbf{a}}_3)$; la marginile inferioară și superioară este limitată de către planele mediatoare pe $\pm \bar{\mathbf{a}}_2, \pm(\bar{\mathbf{a}}_1 - \bar{\mathbf{a}}_3), \pm\bar{\mathbf{a}}_3, \pm(\bar{\mathbf{a}}_1 - \bar{\mathbf{a}}_2)$.

Rețeaua orthorombică cu volum centrat are în plus față de rețeaua simplă, un nod în centrul paralelipipedului (Fig.1.16a).

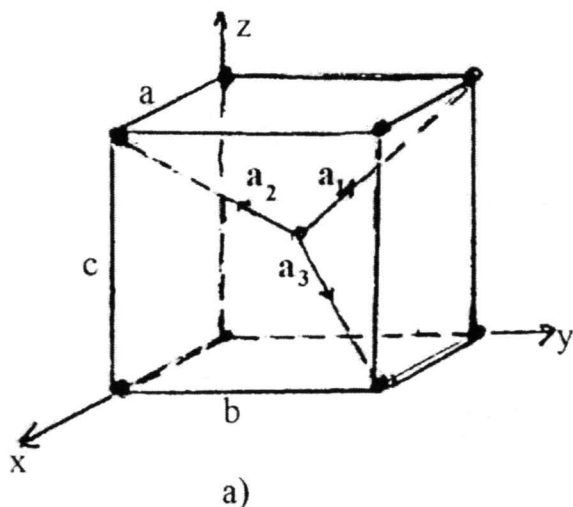


Fig. 1.16a

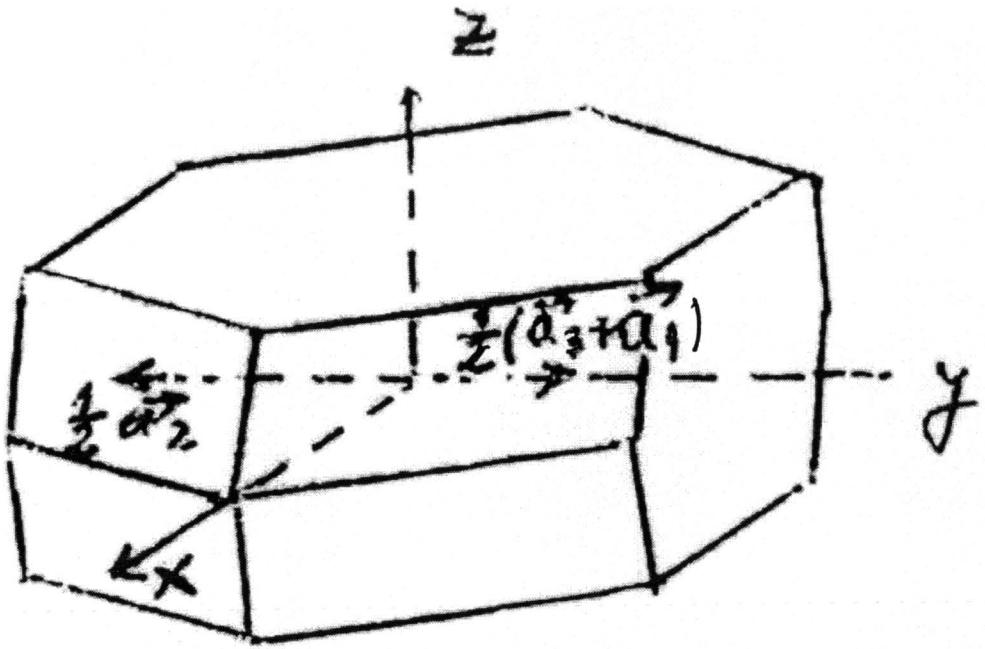


Fig. 1.16b

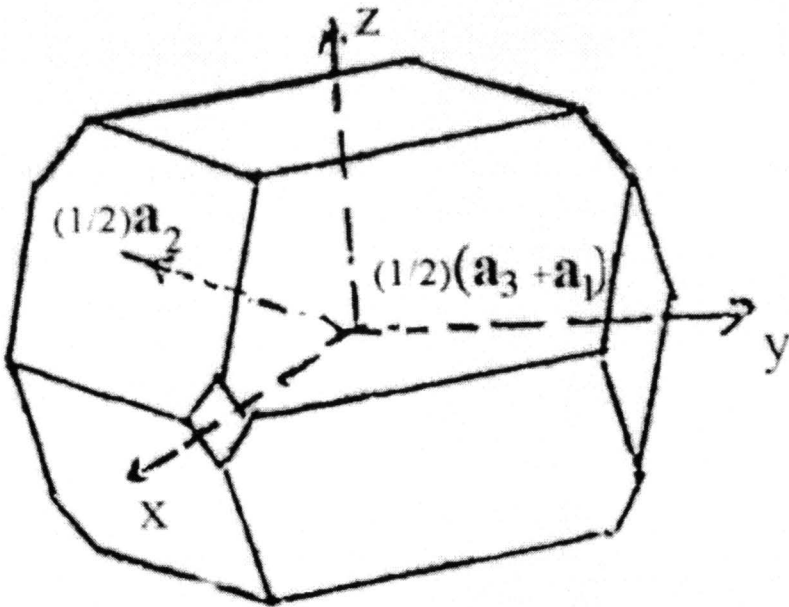


Fig.1.16c

Matricea de translație este de forma

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\mathbf{a} & \mathbf{a} & \mathbf{a} \\ \mathbf{b} & -\mathbf{b} & \mathbf{b} \\ \mathbf{c} & \mathbf{c} & -\mathbf{c} \end{pmatrix}$$

Cei trei vectori fundamentali de translație, care generează această rețea, au originea în centrul paralelipipedului și vârfurile situate în oricare din colțurile acestuia. Cei trei vectori $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ definiți de relația (5.2) cu această matrice de translație sunt vectorii fundamentali ai celulei unitate primitive paralelipipedice ai rețelei ortorombice cu volum centrat. Forma celulei unitate primitive simetrică (Wigner-Seitz) depinde de relațiile dintre a , b și c . Astfel, în Fig.1.16b este satisfăcută relația $a^2 > b^2 + c^2$ iar în Fig.1.16c este satisfăcută relația $a^2 < b^2 + c^2$. În ambele cazuri sunt satisfăcute relațiile $a > b > c$. În Fig.1.16b cele opt fețe din față și din spate sunt determinate de planele mediatoare pe $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm \vec{a}_3, \pm (\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$, iar celelalte patru fețe sunt determinate de planele mediatoare pe $\pm (\vec{a}_1 - \vec{a}_2), \pm (\vec{a}_2 - \vec{a}_3)$. În Fig.1.16c apar două noi fețe, una în față și alta în spate, determinate de către planele mediatoare pe $\pm (\vec{a}_1 + \vec{a}_3)$.

1.6.4. Sistemul tetragonal

În acest caz $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ și $a = b$ iar c este diferit de a și b . Celula unitate este o prismă dreaptă cu baza un pătrat. Pentru caracterizarea rețelei trebuie specificate valorile lui a și c . Din sistemul tetragonal fac parte două rețele Bravais: rețeaua tetragonală simplă și rețeaua tetragonală cu volum centrat. Rețeaua tetragonală simplă este reprezentată în Fig.1.13a și are matricea de translație

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{a} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

Pentru rețeaua simplă celula unitate conține un singur atom și deci este celula unitate primitivă. Celula Wigner-Seitz este reprezentată în Fig.1.13b și este mărginită de planele mediatoare pe $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm \vec{a}_3$. Rețeaua tetragonală cu volum

centrat este reprezentată în fig.1.16a și conține în plus față de rețeaua simplă un nod situat în centrul paralelipipedului. Are următoarea matrice de translație

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -a & a & a \\ a & -a & a \\ c & c & -c \end{pmatrix}$$

Vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ definiți de relația (5.2) cu această matrice de translație sunt vectorii fundamentali ai celulei unitate primitive paralelipipedice ai rețelei tetragonale cu volum centrat. Celula unitate primitivă Wigner-Seitz este reprezentată în Fig.1.17.

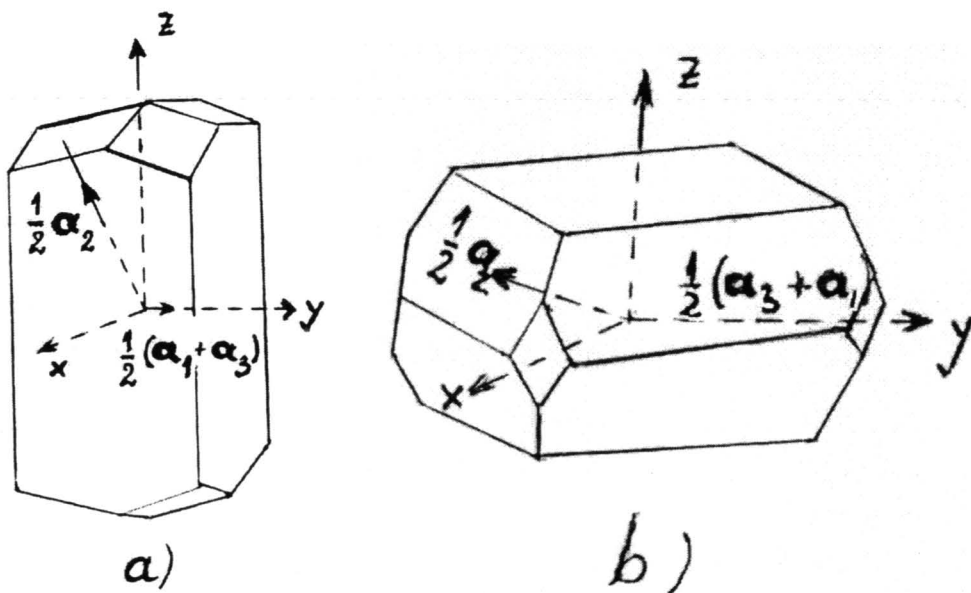


Fig.1.17

Forma ei depinde de raportul dintre a și c . Cazul reprezentat în fig.1.17a este $c^2 > 2a$. Celula este mărginită superior și inferior de 8 plane mediatoare pe vectorii $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm \vec{a}_3, \pm (\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$. Cele patru fețe laterale sunt date de către planele laterale pe vectorii $\pm (\vec{a}_1 + \vec{a}_3)$ și $\pm (\vec{a}_2 - \vec{a}_3)$. În cazul $c < a$ (Fig.1.17b) apar în

plus două plane, unul inferior și altul superior, perpendiculare pe vectorii de translație $\pm (\bar{\mathbf{a}}_1 - \bar{\mathbf{a}}_2)$.

1.6.5. Sistemul trigonal (romboedric)

În acest caz $a = b = c$ și $\alpha = \beta = \gamma$ dar au valori diferite de $\pi/2$ astfel că rețeaua este caracterizată de a și α . Celula unitate paralelipipedică este reprezentată în Fig.1.18a și matricea de translație este dată de expresia

$$\bar{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{r} & \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{r} \\ \mathbf{r} & -\frac{1}{2}\mathbf{r} & -\frac{1}{2}\mathbf{r} \\ s & s & s \end{pmatrix}$$

unde $3r^2 = a^2(2\cos\alpha + 1)$ și $r^2 + s^2 = a^2$. Există o singură rețea trigonală, rețeaua trigonală simplă, care are noduri numai în vârfurile paralelipipedului. de aceea celula unitate este și celula unitate primitivă (conține un singur nod pe celulă). Vectorii $\bar{\mathbf{a}}_1, \bar{\mathbf{a}}_2, \bar{\mathbf{a}}_3$ definiți de relația (5.2) cu această matrice de translație sunt vectorii fundamentali ai celulei unitate primitive paralelipipedice. Celula Wigner-Seitz este reprezentată în fig.1.18b pentru cazul $r^2 < 2s^2$ și în Fig.1.18c pentru cazul $r^2 > 2s^2$.

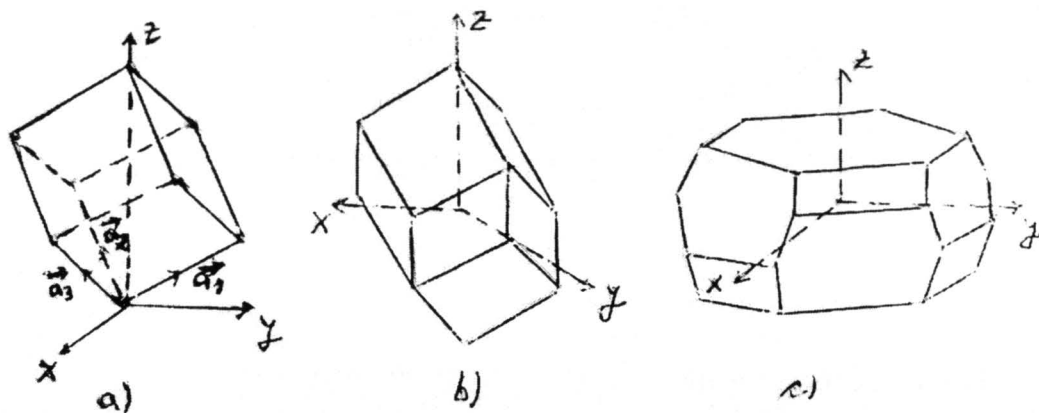


Fig.1.18

Celula din Fig.1.18b este mărginită superior și inferior de către planele mediatoare pe vectorii $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm \vec{a}_3$. Alte fețe, normale pe planul xy, sunt date de planele mediatoare pe vectorii $\pm(\vec{a}_1 - \vec{a}_2), \pm(\vec{a}_1 - \vec{a}_3), \pm(\vec{a}_2 - \vec{a}_3)$. Aceste plane intersectează planul xy după un poligon sub forma unui hexagon. Celula din Fig.1.18c este mărginită superior și inferior de către planele mediatoare pe $\pm(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$. Cele două fețe, paralele cu planul xy, sunt hexagoane regulate. Șase fețe cu șase laturi sunt determinate de către planele mediatoare pe vectorii $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm \vec{a}_3$, iar alte șase fețe, cu patru laturi, sunt determinate de către planele mediatoare pe vectorii $\pm(\vec{a}_1 + \vec{a}_2), \pm(\vec{a}_1 + \vec{a}_3), \pm(\vec{a}_2 + \vec{a}_3)$.

1.6.6. Sistemul hexagonal

În acest caz $a = b \neq c$ și $\alpha = \beta = \pi/2$ iar $\gamma = 2\pi/3$, astfel că pentru caracterizare trebuie specificate a și c . Celula unitate paralelipipedică este reprezentată în fig.1.19a și are matricea de translație

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{a} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} \mathbf{a} & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

Celula unitate este o prismă dreaptă cu baza un romb, având două unghiuri de 120° și înălțimea diferită de latura rombului. Având un singur atom pe celulă, aceasta este și celula primitivă. Notăm că vectorii $\vec{a}, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ definiți de relația (5.2) cu această matrice de translație definesc celula unitate primitivă de formă paralelipipedică.

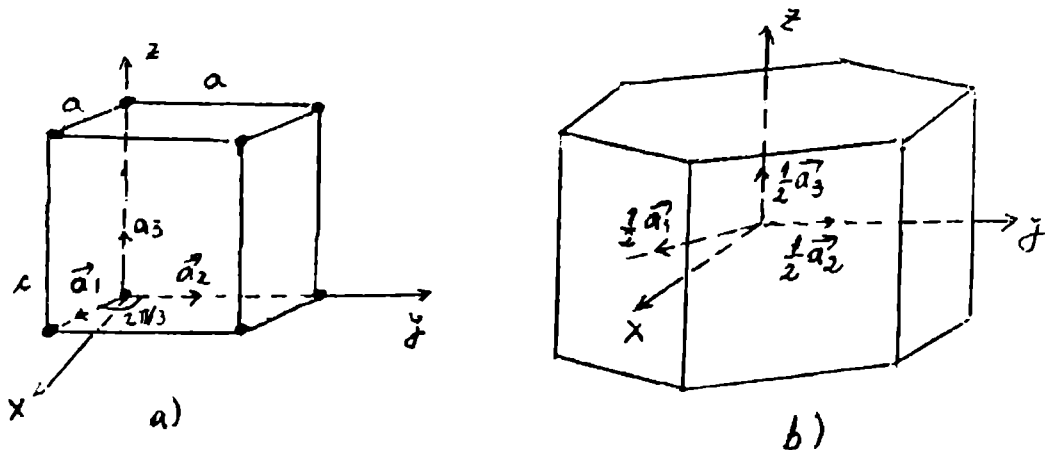


Fig.1.19

Celula Wigner-Seitz, reprezentată în Fig.1.19b are planele superior și inferior mediatoare pe vectorii $\pm \vec{a}_3$, iar fețele laterale plane mediatoare pe vectorii $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$. Celula unitate hexagonală complexă (prisma hexagonală) nu este primitivă și conține trei noduri, deoarece este constituită din trei celule primitive alăturate (baza este un hexagon format din cele trei romburi).

1.6.7. Sistemul cubic

În acest caz $a = b = c$ și $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, astfel că pentru caracterizare este suficient să se specifice numai valoarea lui a . Există trei tipuri de rețele cubice: rețeaua cubică simplă, rețeaua cubică cu fețe centrate și rețeaua cubică cu volum centrat. Rețeaua cubică simplă este generată de trei vectori fundamentali de translație perpendiculari între ei și de lungimi egale; are matricea de translație

$$\vec{A} = \mathbf{a} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Celula unitate (care este primitivă) arată ca cea din Fig.1.13a (numai că în acest caz paralelipipedul este un cub deoarece are toate laturile egale) iar celula Wigner-Seitz este reprezentată în fig.1.13b. Aceasta din urmă este un cub mărginit de către planele mediatoare pe cei trei vectori fundamentali și pe sensurile lor negative. Rețeaua cubică cu fețe centrate arată ca în Fig.1.15a (numai că în acest

caz are toate laturile egale, deci este un cub), are atomi în vârfuri și pe toate fețele, inclusiv bazele, și următoarea matrice de translație

$$\bar{\mathbf{A}} = \frac{1}{2} \mathbf{a} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Vectorii $\bar{\mathbf{a}}_1, \bar{\mathbf{a}}_2, \bar{\mathbf{a}}_3$ definiți de relația (5.2) cu această matrice de translație sunt vectorii fundamentali ai celulei unitate primitive paralelipipedice. Celula Wigner-Seitz este reprezentată în Fig.1.20a. Fețele sale sunt plane mediatoare perpendiculare pe vectorii $\pm\bar{\mathbf{a}}_1, \pm\bar{\mathbf{a}}_2, \pm\bar{\mathbf{a}}_3, \pm(\bar{\mathbf{a}}_1 - \bar{\mathbf{a}}_2), \pm\bar{\mathbf{a}}_1 - \bar{\mathbf{a}}_3), \pm(\bar{\mathbf{a}}_2 - \bar{\mathbf{a}}_3)$, care sunt orientați către cei 12 vecini cei mai apropiați.

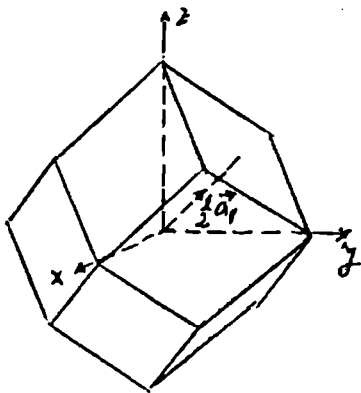


Fig.1.20a

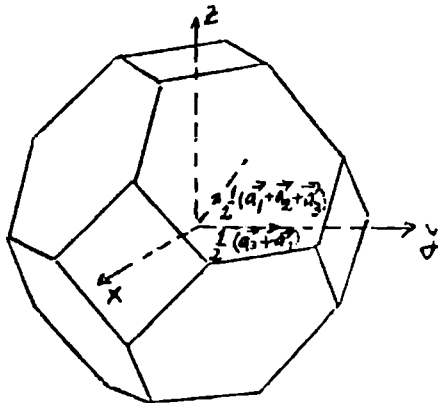


Fig.1.20b

Rețeaua cubică cu volum centrat arată ca cea din fig.1.16a (cu deosebirea că în acest caz are toate laturile egale, este un cub) și are următoarea matrice de translație

$$\bar{\mathbf{A}} = \frac{1}{2} \mathbf{a} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ definiți de relația (5.2) cu această matrice de translație sunt vectorii fundamentali ai celulei unitate primitive paralelipipedice. Celula unitate Wigner-Seitz este reprezentată în Fig.1.20b. Fețele hexagonale sunt plane mediatoare pe vectorii $\pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm \vec{a}_3, \pm(\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$, care au terminalele în opt din cei mai apropiați vecini.. Celelalte șase fețe sunt pătrate cu laturile situate de-a lungul axelor $\pm x, \pm y, \pm z$, fiind determinate de plane mediatoare pe vectorii $\pm(\vec{a}_1 + \vec{a}_3), \pm(\vec{a}_2 - \vec{a}_3), \pm(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)$. În Tabela 1.2 sunt prezentate unele caracteristici ale rețelelor cubice.

Tabela 1.2

	CS	CVC	CFC
Volumul celulei primitive	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Numărul de noduri pe celula elementară	1	2	4
Numărul de noduri pe unitatea de volum	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Numărul vecinilor cei mai apropiați	6	8	12
Distanța până la primii vecini	a	$3^{1/2}a/2$	$a/2^{1/2}$
Numărul vecinilor de ordinul doi	12	6	6
Distanța până la vecinii de ordinul doi	$2^{1/2}a$	a	a

1.7. Direcții și plane cristaline

O direcție cristalină este determinată de dreapta care conține cel puțin două noduri ale rețelei. Se consideră o dreaptă care trece prin originea sistemului de axe de coordonate. În caz contrar, ea poate fi adusă să treacă prin origine printr-o serie de operații de translație. O direcție cristalină se exprimă prin trei numere care reprezintă cei mai mici întregi care au între ei aceleași rapoarte ca și componentele unui vector

$$\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$$

orientat în direcția dată, raportate la versorii axelor de coordonate. Direcția cristalină se definește prin tripletul de numere m_1, m_2, m_3 , prime între ele, și se notează simbolic $[m_1m_2m_3]$. Totalitatea direcțiilor echivalente în rețea se notează

$\langle m_1 m_2 m_3 \rangle$. Dacă numerele m_1, m_2, m_3 nu sunt prime între ele, indicii ce definesc direcția se găsesc prin împărțirea acestor numere la divizorul lor comun. În cazul când coordonatele nodurilor prin care trece dreapta sunt negative, indicii corespunzători ai dreptei vor fi de asemenea negativi (semnul minus se pune deasupra indicelui). De exemplu, pentru sistemul cubic, nodul de coordonate 2, 2, -4, se găsește pe direcția $[11\bar{2}]$ față de axele cubului, în urma simplificării prin divizorul comun 2. Deci pentru stabilirea direcției unei drepte se ia cel mai apropiat punct (nod) față de origine situat pe această dreaptă, caracterizat de numerele m_1, m_2, m_3 prime între ele. În cristalele cubice, familia direcțiilor echivalente $\langle 100 \rangle$ conține direcțiile

$$[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$$

care sunt muchiile cubului. Diagonalele fețelor unui cub formează mulțimea de 24 direcții echivalente, care se notează $\langle 110 \rangle$. Diagonalele cubului formează mulțimea direcțiilor echivalente care se notează cu $\langle 111 \rangle$.

Planele cristalografice se caracterizează cu ajutorul indicilor Miller h, k, l . Un plan în cristal se notează (hkl) . Planul cristalin este determinat de trei noduri ale rețelei și se caracterizează prin panta (înclinarea) sa în sistemul de coordonate al cristalului. Să considerăm planul care taie pe axele cristalografice segmentele s_1, s_2, s_3 în unități de constante de rețea a_1, a_2, a_3 . Luăm rapoartele inverselor acestor numere și determinăm cele mai mici trei numere întregi h, k, l care se află în același raport

$$h : k : l = \frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3}$$

De exemplu, planul care taie axele cristalografice în punctele de coordonate $1a_1, 2a_2, 4a_3$ este determinat de indicii Miller

$$h : k : l = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{4} = \frac{4}{4} : \frac{2}{4} : \frac{1}{4}$$

Prin urmare $h = 4, k = 2, l = 1$. Acesta este planul (421) . Dacă planul taie axele de coordonate în punctele $1a_1, (1/2)a_2, (1/4)a_3$, scriem

$$h : k : l = \frac{1}{1} : \frac{2}{1} : \frac{4}{1}$$

și prin urmare $h = 1$, $k = 2$, $l = 4$. Acesta este planul (124). Dacă un plan taie o axă în partea negativă față de origine, indicele este negativ și i se pune o bară deasupra. Dacă un plan cristalin este paralel cu una din axele cristalografice atunci indicele Miller respectiv este egal cu zero deoarece planul taie axa la infinit. Fețele cubului unui cristal cubic sunt

$$(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$$

Toate planele de aceeași simetrie (echivalente) se notează $\{hkl\}$ și deci toate fețele cubului se notează $\{100\}$. În Fig.1.21 sunt prezentate câteva tipuri de plane ale sistemului cubic. Planele de octaedru formează familia $\{111\}$. În cazul structurilor hexagonale este mai comod să se utilizeze patru vectori fundamentali: trei situați în planul bazei prismei hexagonale și al patrulea orientat după înălțimea, c , a prismei, Fig.1.22.

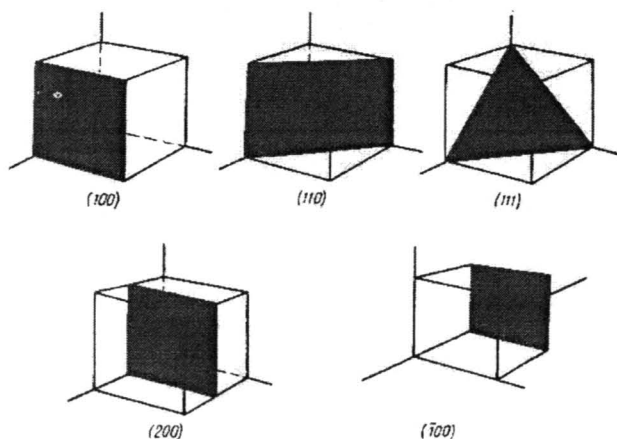


Fig.1.21

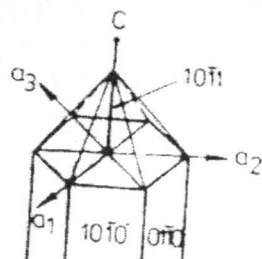


Fig.1.22

În acest caz planele cristaline se indexează cu patru indici Miller exprimați în unități de constante de rețea, a și, respectiv, c respectnd regulile de mai sus, planul paralel cu o anumită direcție având indicele corespunzător egal cu zero. Planul paralel cu baza hexagonului are indicii Miller (0001). Planul paralel cu planul determinat de a_2 și de c , care trece prin punctul A_1 are indicii Miller $(10\bar{1}0)$.

Axele de coordonate pe direcțiile $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ și c vor avea indicii Miller $[1000]$, $[0100]$, $[0010]$ și $[0001]$.

1.8. Structuri cristaline reale

Există 14 rețele Bravais, caracterizate de simetria grupurilor punctuale și 230 rețele cu bază, caracterizate, respectiv, de 230 de grupuri de simetrie spațială, prezentate în paragraful 1.3.

Analiza cu raze X a scos în evidență că cele mai multe dintre metalele pure cristalizează în sistemul cubic sau hexagonal. După câte se cunoaște în sistemul cubic simplu cristalizează un singur element, Poloniu, și acesta numai într-un anumit domeniu de temperatură. Formarea acestei structuri nu este favorizată deoarece conține o densitate mică de atomi. Natural că structura în care cristalizează diferitele materiale solide este determinată de tipul legăturii chimice dintre atomi. Cea mai largă răspândire în natură o au sistemele cubic cu volum centrat (CVC) și cubic cu fețe centrate (CFC). În aceste două clase cristalizează aproape 12% din mineralele cristaline cunoscute. În sistemul CVC cristalizează metalele alcaline monovalente Li, Na, K, Rb, Cs, metalul bivalent Ba, metalele de tranziție V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, compușii CsCl, TaBr, TaI etc. Structura tipică CVC este cea a clorurii de cesiu (CsCl) reprezentată în Fig.1.23. Fiecare atom de cesiu este înconjurat de opt atomi de clor și reciproc. Celula unitate conține doi atomi unul de Cs și altul de Cl situați în pozițiile Cs (0, 0, 0) și Cl ($1/2, 1/2, 1/2$). Notăm că poziția unui nod (atom) într-o celulă se reprezintă prin coordonatele rectangulare x, y, z. Se ia originea sistemului de coordonate într-un vârf al celulei și fiecare coordonată reprezintă o fracțiune din lungimea vectorilor a_1 , a_2 și, respectiv, a_3 . De exemplu, coordonatele punctului central al unei celule sunt $1/2, 1/2, 1/2$ iar coordonatele centrelor fețelor sunt: $1/2, 1/2, 0$; $0, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 1/2$. Structura CsCl poate fi descrisă și ca o structură cubică simplă (cu latura a) cu bază, în care baza este formată dintr-un atom de Cs situat în poziția (0, 0, 0) și un atom de Cl situat în poziția ($1/2, 1/2, 1/2$). În Tabela 1.3 se prezintă câteva din cristalele care au o structură de tip CsCl; sunt date de asemenea valorile constantei de rețea, a.

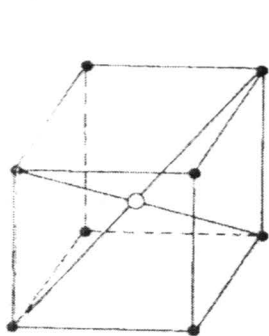
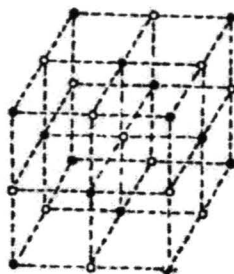
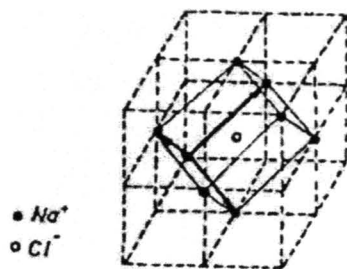


Fig.1.23



(a)



(b)

Fig.1.24

Tabela 1.3

Cristalul	a, nm	Cristalul	a, nm
CsCl	0,411	LiMg	0,329
CuZn	0,294	NH ₄ Cl	0,387
AgMg	0,238	RbCl(190°C)	0,374
AlNi	0,288	TlBr	0,397
BeCu	0,270	TlI	0,420

Rețeaua NaCl este rețeaua în care ionii de Na⁺ și de Cl⁻ sunt așezați alternativ în nodurile unei rețele cubice simple, așa cum se reprezintă în Fig.1.24. Fiecare ion de natriu este înconjurat de 6 ioni de Cl și vice-versa. În fiecare cub elementar există patru ioni de Na și 4 de Cl situați în pozițiile:

Na: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2

Cl: 1/2, 1/2, 1/2; 0, 0, 1/2; 0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0

Structura NaCl poate fi descrisă ca o structură fcc (cu latura a) cu bază, în care baza este formată dintr-un ion de Na⁺ situat în poziția (0, 0, 0) și un ion de Cl⁻ situat în poziția (1/2, 0, 0). În Tabela 1.4 sunt prezentate unele structuri de tip NaCl.

Tabela 1.4

Cristalul	a, nm	Cristalul	a, nm
NaCl	0,563	PbS	0,592
KCl	0,629	MgO	0,420
KBr	0,659	MnO	0,443
LiF	0,408	AgBr	0,577

Aproape 8% din mineralele cunoscute cristalizează în rețeaua hexagonală. Numai puține dintre acestea cristalizează în rețeaua hexagonală simplă. Cele mai multe cristalizează în rețeaua hexagonală compactă, reprezentată în Fig.1.25.

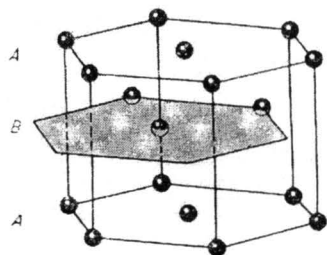


Fig.1.25

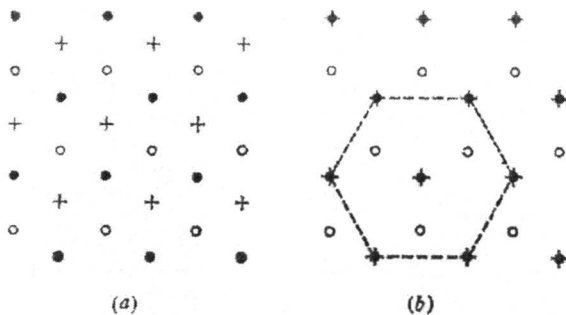


Fig.1.26

În acest caz prisma conține trei atomi adiționali față de rețeaua hexagonală simplă. Așa cum se vede pe figură acești atomi se află așezați într-un plan situat la jumătatea distanței dintre cele două baze. Raportul $c/a = (8/3)^{1/2} = 1,633$ pentru rețeaua hexagonală compactă. Se consideră totuși că fac parte din structura hc și cristalele în care raportul c/a diferă puțin de această valoare, cum ar fi zincul, care are $c/a = 1,85$ și unghiurile dintre legăturile interatomice cu totul diferite de cele din structura hc ideală. Structura hexagonal-compactă poate fi descrisă ca o structură hexagonală cu bază, în care baza este formată din doi atomi situați în pozițiile $(0, 0, 0)$ și $(a/2, a/2\sqrt{3}, c/2)$. Structura hexagonală, descrisă în paragraful 1.6.6, are vectorii fundamentali $(a, 0, 0)$, $(a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$, $(0, 0, c)$. Exemple de structuri hexagonal-compacte sunt reprezentate în Tabela.1.5.

Tabela 1.5

Cristalul	a, nm	c, nm
ZnS	0,381	0,683
ZnO	0,325	0,512
ZnSe	0,398	0,653
ZnTe	0,427	0,699
SiC	0,325	0,521
Diamant		
Hexagonal	0,252	0,412
CdS	0,413	0,675
CdSe	0,430	0,702

O serie de compuși de tipul wurtzitei (ZnS – hexagonal) ca ZnO, ZnSe, SiC, CdS, CdSe, cristalizează în structura hexagonal-compactă. În anumite condiții de temperatură multe metale trec ușor de la o structură CFC la o structură hc. Structura hexagonal-compactă are ca și structura cubică cu fețe centrate cea mai

mare fracțiune de împachetare, 0,74. Notăm că structura CVC are fracțiunea de împachetare egală cu 0,68, structura CS, 0,52, iar structura de tipul diamantului, 0,34. Prin fracțiune de împachetare se înțelege fracțiunea din volumul total ocupat de atomi, considerați ca sfere rigide în contact. Calculul fracțiunii de împachetare se prezintă la sfârșitul acestui paragraf. Să considerăm că atomii sunt sfere rigide de diametre egale. Dacă aceste sfere se așează compact pe un plan orizontal atunci centrele sferelor care vin în contact se găsesc în vârfurile unor triunghiuri echilaterale care au latura egală cu diametrul unei sfere (Fig.1.26). Al doilea strat orizontal de sfere compacte va arăta de asemenea ca o rețea de triunghiuri echilaterale, situată deasupra primului strat, având centrele sferelor deasupra punctelor notate cu oC sau, în mod echivalent, deasupra punctelor marcate cu + B. Dacă cel de al doilea strat este situat deasupra punctelor + B atunci există două posibilități, echivalente între ele, de a așeza cel de al treilea strat de sfere compacte deasupra celui de al doilea strat. El poate fi așezat deasupra punctelor .A sau deasupra punctelor oC. Dacă notăm cel de al treilea strat cu Y atunci, în primul caz, când centrele atomilor din al treilea strat sunt așezate deasupra centrelor atomilor din primul strat (punctelor .A) se obține structura hexagonală compactă. Succesiunea straturilor în acest caz este ABABAB... Prin linie punctată este marcată secțiunea hexagonală a prisme. Dacă cel de al treilea strat este așezat deasupra punctelor oC se obține structura cubică cu fețe centrate. Succesiunea straturilor în acest caz este ABCABC... O clasă de materiale de importanță tehnologică (C, Ge, Si, InSb) cristalizează în structura diamantului.

Această structură poate fi considerată ca rezultatul suprapunerii a două rețele cubice cu fețe centrate deplasată una față de cealaltă în direcția unei diagonale spațiale cu $1/4$ din lungimea acesteia. Această structură este reprezentată în fig.1.27.

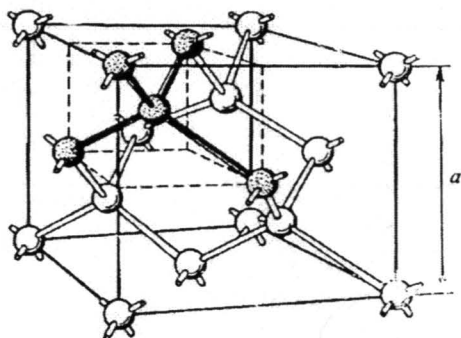
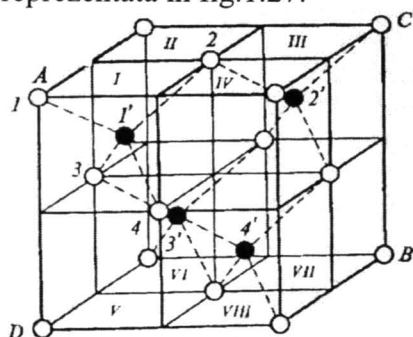


Fig.1.27

Să presupunem că inițial avem o rețea cubică cu fețe centrate alcătuită din atomi reprezentați cu cercuri goale, o. Dacă o deplasăm pe aceasta în direcția diagonalei spațiale AC cu $1/4$ din lungimea diagonalei, atunci atomul 1(o) ocupă locul atomului 1'(.), atomul 2(o) ocupă locul atomului 2'(.), atomul 3(o) ocupă

locul atomului 3'(.), iar atomul 4(o) ocupă locul atomului 4'(.). Celula unitate conține 8 atomi distribuiți astfel: 8 în colțuri, 6 pe fețe, 4 în interior, astfel că

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$$

Rețeaua diamantului poate fi descrisă ca o rețea fcc cu bază, în care baza este formată din 2 atomi situați în pozițiile (0, 0, 0) și (1/4, 1/4, 1/4).

În Ge ($a = 0,565$ nm), Si ($a = 0,543$ nm), C ($a = 0,356$ nm), toate cercurile din Fig.1.27 reprezintă atomi de același fel. În cazul structurii ZnS (blenda de zinc) în structura diamantului atomii de Zn sunt plasați pe o rețea CFC iar atomii de S pe cealaltă rețea CFC. De exemplu în structura din Fig.1.27 atomii (o) sunt S iar atomii (.) sunt Zn. Coordonatele atomilor de Zn sunt: 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0 iar coordonatele atomilor de S sunt 1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 1/4. În celula unitate există patru molecule de ZnS. În jurul fiecărui atom sunt patru atomi de tip opus, așezați la o distanță egală în vârfurile unui tetraedru regulat. Structura de tipul diamantului are un centru de inversiune situat la mijlocul fiecărei linii care unește atomii cei mai apropiați. Structura ZnS nu posedă simetrie de inversiune. Structuri cubice de tipul sulfurii de zinc sunt prezentate în Tabela 1.6.

Tabela 1.6

Cristalul	a, nm	Cristalul	a, nm
ZnS	0,541	CuF	0,426
ZnSe	0,565	CuCl	0,541
CdS	0,582	AgI	0,647
InAs	0,604	SiC	0,435
InSb	0,646	AlP	0,542

Prin încălzire peste 130 K forma cubică a ZnS se transformă în formă hexagonală. Atât structura cubică cât și cea hexagonală posedă legătură tetraedrică, cu unghiul dintre legături egal cu $109^{\circ}28'$. Prezentăm în continuare calculul fracțiunii de ocupare cu atomi în modelul sferelor rigide. În celula cubică simplă există un singur atom pe celulă, deci o sferă de rază $a/2$. Franciunea de împachetare este egală cu raportul dintre volumul ocupat de atomi și volumul celulei elementare

$$F_{CS} = \frac{4\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{3} \frac{1}{a^3} = \frac{\pi}{6}$$

În celula CVC sferile sunt în contact în lungul diagonalei de volum (o sferă în centru și două jumătăți de sferă în vârfuri – capetele diagonalei) și deci au raza $r = a\sqrt{3}/4$. Conține doi atomi pe celula elementară astfel că fracțiunea de ocupare este

$$F_{\text{CVC}} = \frac{2.4\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{3} \frac{1}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}$$

În celula CFC sferile sunt în contact în lungul diagonalei fețelor (o sferă întreagă și două jumătăți în vârfuri) și au raza egală cu $a\sqrt{2}/4$. Celula conține 4 atomi, astfel că

$$F_{\text{CFC}} = \frac{4.4\pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{3} \cdot \frac{1}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Celula unitate hc conține 6 atomi, raza sferelor în contact este $a/2$. În celula hc se pot construi tetraedre, cu bazele lipite între ele, de înălțime $h = c/2$ și muchie a . Din considerente geometrice simple se obține $c/a = (8/3)^{1/2}$. Volumul prisme este $6a^2c\sqrt{3}/4$ și

$$F_{\text{hc}} = 6 \frac{4\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{3} \frac{1}{\frac{6a^2c\sqrt{3}}{4}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}$$

Celula unitate a diamantului conține 8 atomi. Dacă se socotesc sferile din vârfuri în contact cu cele din interiorul celulei, raza unei sfere este $a\sqrt{3}/8$. Frațiunea de împachetare este

$$F_{\text{diam}} = 8 \cdot \frac{4\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{8}\right)^3}{3} \frac{1}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16}$$

1.9. Starea dezordonată

Structura necristalină este o structură dezordonată. Într-un solid pot fi posibile trei tipuri de dezordine: (a) dezordinea legăturilor, (b) dezordinea chimică, (c) dezordinea topologică. Ilustrăm aceste tipuri de dezordine pe o rețea plană monoatomică și pe o rețea plană biatomică (Fig.1.28).

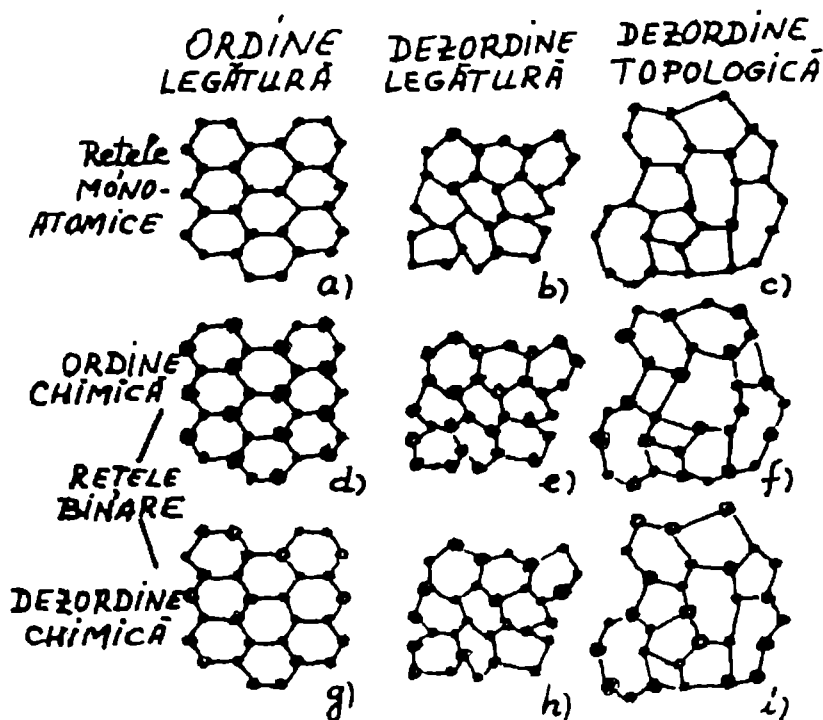


Fig.1.28

În Fig.1.28a se reprezintă rețeaua cristalină (ordonată) hexagonală (monoatomică) de tip fagure. Prin distorsiunea acestei rețele, astfel încât lungimile legăturilor precum și unghiurile dintre ele să difere unele de altele se obține o dezordine a legăturilor (Fig.1.28b). Rețeaua rămâne topologic echivalentă cu cea a cristalului. Dezordinea legăturilor este prezentă chiar într-un cristal real la temperatură finită datorită deplasărilor termice ale atomilor de la pozițiile lor de echilibru din rețea. Dezordinea topologică (Fig.1.28c) este mult mai puternică decât dezordinea legăturilor. Dacă rețeaua ordonată și cea dezordonată de legătură conțin inele cu 6 atomi pe inel, rețeaua dezordonată topologic conține și inele cu 4, 5, 7, 8 atomi pe inel distribuite la întâmplare în jurul inelelor cu 6 atomi. De asemenea, dezordinea topologică se obține atunci când numărul de legături pe

fiecare atom deviază de la valoarea 3 (Fig.1.28f) pentru rețeaua considerată. Dezordinea topologică include și dezordinea de legătură. Dezordinea chimică se obține în materialele cu două sau mai multe sorturi de atomi. De exemplu, într-un material binar dezordinea chimică se obține atunci când un atom de tip A nu este înconjurat de același număr de atomi de tip B, ca vecini cei mai apropiați, în întreaga rețea. Dezordinea chimică este prezentată în Fig.1.28 g, h, i. Deși în rețeaua prezentată în Fig.1.28 g există dezordine chimică, rețeaua este cristalină. Materialele amorfe sunt un caz particular de materiale dezordonate. Metalele amorfe prezintă dezordine topologică și dezordine de legătură ca în Fig.1.28c. Aliajele amorfe prezintă în general cele trei tipuri de dezordine. Materialele amorfe prezintă totuși și o ordine structurală pe distanță mică, până la 1,5 nm, numită ordine în apropiere. Alte solide necristaline sunt solidele vitroase numite și sticle. Ele se caracterizează printr-o structură similară în starea solidă și în cea lichidă imediat după temperatura de înmuiere. Sticla poate fi considerată ca un lichid ai cărui atomi au fost înghețați în pozițiile spațiale existente în momentul tranziției de la lichid la solid (această tranziție este caracterizată de temperatura de înmuiere). Spre deosebire de sticle, materialele amorfe se pot obține sub formă de straturi subțiri prin depunere din stare de vapori pe suporti menținuți la temperaturi sub temperatura de cristalizare a materialului. Alte materiale amorfe se pot obține sub formă de pulberi prin procedee chimice de descompunere și precipitare, prin pulverizare reactivă etc. Există și o stare numită cvasi-cristalină care posedă axe de simetrie de ordinul 5, incompatibile cu mișcarea de translație. În ultimii ani s-au descoperit noi structuri, numite fullerene: molecule de carbon cu structuri globulare, fără miez. Fullerenul tipic este molecula cu 60 de atomi, C_{60} . Structura plană a grafitului (în care atomii de carbon sunt legați prin legături sp^2 și formează o rețea de hexagoane) poate fi făcută să se curbeze prin înserarea de pentagoane. Sunt necesare 12 pentagoane pentru a închide o coajă, ceea ce duce la eliminarea tuturor legăturilor nesatisfăcute între atomii marginali ai foiței de grafit. C_{60} conține 20 hexagoane și 12 pentagoane. Priviți o minge de fotbal din piele și veți vedea că aceasta conține pentagoane înserate printre hexagoane și veți înțelege cum arată molecula de fullerenă. Prin urmare, ingeniozitatea omului a creiat, cu mult înainte de apariția fullerenei, “molecula sferică”. Fullerenele globulare se prepară prin folosirea unui fascicul laser care prin incidență pe o țință de grafit, creează o plasmă de carbon supraîncălzită. Prin răcirea bruscă a acestei plasmă într-un flux de argon, se formează și se depun pe un suport molecule de fullerenă. Recent s-au obținut nanotuburi de carbon precum și structuri din carbon sub formă de foi de ceapă.

1.10. Rețeaua reciprocă

Pentru studiul proprietăților fizice ale corpului solid ca difracția razelor X, a neutronilor sau electronilor, oscilațiile rețelei, mișcarea electronilor în cristal etc.,

este utilă introducerea așa-numitei noțiuni de rețea reciprocă. Între vectorul de undă $\vec{k}$ și dimensiunile rețelei directe este o relație reciprocă. Dacă $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sunt vectorii fundamentali primitivi ai rețelei directe, se definesc ca vectori fundamentali primitivi ai rețelei reciproce vectorii

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega_0}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega_0}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega_0}; \quad \Omega_0 = \left| \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \right| \quad (1.10.1)$$

Ω_0 este volumul celulei unitate a rețelei directe. Vectorii rețelei reciproce $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ au proprietatea că fiecare vector $\vec{b}_k$ este perpendicular pe planul definit de vectorii $\vec{a}_i, \vec{a}_j$ ($i \neq j$)

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 2\pi, & i = j \end{cases} \quad (1.10.2)$$

Paralelipipedul construit cu vectorii fundamentali ai rețelei reciproce se numește celulă unitate a rețelei reciproce. Se poate arăta ușor că volumul său este

$$\left| \vec{b}_1 (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \right| = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \quad (1.10.3)$$

Prin analogie cu construcția rețelei directe determinată de vectorii (1.1), mulțimea punctelor definite de vectorul

$$\vec{K}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 \quad (1.10.4)$$

formează o rețea reciprocă, unde g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi. Conceptul de rețea reciprocă apare direct din dezvoltarea în serie Fourier a unei funcții care este periodică cu vectorul rețelei directe. Prezentăm ca exemplu cazul potențialului electrostatic. Deoarece un punct oarecare din cristal definit de vectorul de poziție $\vec{r}$ este echivalent cu punctul $\vec{r} + \mathbf{n}_1 \vec{a}_1 + \mathbf{n}_2 \vec{a}_2 + \mathbf{n}_3 \vec{a}_3 = \vec{r} + \vec{a}_n = \vec{r}'$, se poate scrie

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a}_n) \quad (1.10.5)$$

Considerăm un sistem de coordonate oblice cu axele z_1, z_2, z_3 orientate în direcțiile vectorilor $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Dezvoltăm funcția periodică $V(\vec{r})$ în serie Fourier

$$V(r) = \sum_{m_1=-\infty}^{\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{\infty} \sum_{m_3=-\infty}^{\infty} V_{m_1 m_2 m_3} e^{2\pi i(m_1 z_1 / a_1 + m_2 z_2 / a_2 + m_3 z_3 / a_3)}$$

Unde m_1, m_2, m_3 sunt numere întregi pozitive sau negative sau zero. Trecem de la coordonatele oblice la coordonatele rectangulare x_i , utilizând ecuațiile

$$z_1 = \alpha_{11}x_1 + \alpha_{12}x_2 + \alpha_{13}x_3$$

$$z_2 = \alpha_{21}x_1 + \alpha_{22}x_2 + \alpha_{23}x_3$$

$$z_3 = \alpha_{31}x_1 + \alpha_{32}x_2 + \alpha_{33}x_3$$

unde coeficienții α_{ij} depind de unghiurile dintre axele oblice și axele rectangulare și obținem

$$V(r) = \sum_{b_1} \sum_{b_2} \sum_{b_3} V_{b_1 b_2 b_3} e^{i(b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3)}$$

Coeficienții b_1, b_2, b_3 depind de a_i, α_{ij} și m_i și sumarea se face după toate valorile indicilor m_i . Considerând b_1, b_2, b_3 ca fiind componentele normale ale vectorului $\vec{b} \equiv \vec{K}_g$, se poate scrie

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}}$$

În mod analog

$$V(\vec{r} + \vec{a}_n) = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} e^{i\vec{b} \cdot (\vec{r} + \vec{a}_n)} = \sum_{\vec{b}} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{b} \cdot \vec{a}_n}$$

Din condiția de periodicitate (1.10.5) rezultă că $\exp(i\vec{b} \cdot \vec{a}_n)$ trebuie să fie egală cu unitatea, adică

$$\vec{b} \cdot \vec{a}_n = n_1(\vec{b} \cdot \vec{a}_1) + n_2(\vec{b} \cdot \vec{a}_2) + n_3(\vec{b} \cdot \vec{a}_3) = 2\pi \times \text{întreg}$$

pentru toate valorile lui n_1, n_2, n_3 . Relația de mai sus este îndeplinită dacă

$$\bar{\mathbf{b}} \cdot \bar{\mathbf{a}}_1 = 2\pi g_1, \quad \bar{\mathbf{b}} \cdot \bar{\mathbf{a}}_2 = 2\pi g_2, \quad \bar{\mathbf{b}} \cdot \bar{\mathbf{a}}_3 = 2\pi g_3 \quad (1.10.6)$$

unde g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi pozitive ori negative sau zero. Din aceste trei ecuații (1.10.6) se poate determina $\bar{\mathbf{b}}$. Pentru a rezolva acest sistem de ecuații descompunem vectorul necunoscut după trei vectori necoplanari, $\bar{\mathbf{a}}_1 \times \bar{\mathbf{a}}_2, \bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3, \bar{\mathbf{a}}_3 \times \bar{\mathbf{a}}_1$,

$$\bar{\mathbf{b}} = \alpha(\bar{\mathbf{a}}_1 \times \bar{\mathbf{a}}_2) + \beta(\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3) + \gamma(\bar{\mathbf{a}}_3 \times \bar{\mathbf{a}}_1) \quad (1.10.7)$$

O asemenea dezvoltare este totdeauna posibilă și este unică. Substituind (1.10.7) în (1.10.6) se obține

$$\bar{\mathbf{b}} \cdot \bar{\mathbf{a}}_1 = \beta \bar{\mathbf{a}}_1 (\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3) = 2\pi g_1; \quad \bar{\mathbf{b}} \cdot \bar{\mathbf{a}}_2 = \gamma \bar{\mathbf{a}}_2 (\bar{\mathbf{a}}_3 \times \bar{\mathbf{a}}_1) = 2\pi g_2; \quad \bar{\mathbf{b}} \cdot \bar{\mathbf{a}}_3 = \alpha \bar{\mathbf{a}}_3 (\bar{\mathbf{a}}_1 \times \bar{\mathbf{a}}_2) = 2\pi g_3$$

unde

$$\alpha = \frac{2\pi g_3}{\Omega_0}, \quad \beta = \frac{2\pi g_1}{\Omega_0}, \quad \gamma = \frac{2\pi g_2}{\Omega_0} \quad (1.6.8)$$

Introducând (1.10.8) în (1.10.7) se obține $\bar{\mathbf{b}} = \bar{\mathbf{K}}_g$ dat de expresia (1.10.4) unde $\bar{\mathbf{b}}_1, \bar{\mathbf{b}}_2, \bar{\mathbf{b}}_3$ sunt dați de (1.10.1). Prin urmare, folosind proprietatea de periodicitate a potențialului electrostatic în rețeaua cristalină am ajuns la necesitatea introducerii noțiunii de rețea reciprocă, care va fi foarte utilă în studiul corpului solid. Deoarece vectorii $\bar{\mathbf{b}}_1, \bar{\mathbf{b}}_2, \bar{\mathbf{b}}_3$ ai rețelei reciproce depind de vectorii $\bar{\mathbf{a}}_1, \bar{\mathbf{a}}_2, \bar{\mathbf{a}}_3$ ai rețelei directe rezultă că fiecărei rețele Bravais îi corespunde o anumită rețea reciprocă.

Scriem vectorul rețelei reciproce sub formă matricială

$$\mathbf{g}_1 \bar{\mathbf{b}}_1 + \mathbf{g}_2 \bar{\mathbf{b}}_2 + \mathbf{g}_3 \bar{\mathbf{b}}_3 = \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \mathbf{b}_{1x} + \mathbf{g}_2 \mathbf{b}_{2x} + \mathbf{g}_3 \mathbf{b}_{3x} \\ \mathbf{g}_1 \mathbf{b}_{1y} + \mathbf{g}_2 \mathbf{b}_{2y} + \mathbf{g}_3 \mathbf{b}_{3y} \\ \mathbf{g}_1 \mathbf{b}_{1z} + \mathbf{g}_2 \mathbf{b}_{2z} + \mathbf{g}_3 \mathbf{b}_{3z} \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_{1x} & \mathbf{b}_{2x} & \mathbf{b}_{3x} \\ \mathbf{b}_{1y} & \mathbf{b}_{2y} & \mathbf{b}_{3y} \\ \mathbf{b}_{1z} & \mathbf{b}_{2z} & \mathbf{b}_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{B}} \mathbf{g}$$

În continuare dăm exemple de câteva rețele reciproce. Rețeaua cubică simplă are vectorii fundamentali $\vec{a}_1 = \vec{a}_{1x} = a\vec{i}, \vec{a}_2 = \vec{a}_{2y} = a\vec{j}, \vec{a}_3 = \vec{a}_{3y} = a\vec{k}$, unde $|\vec{a}_{1x}| = |\vec{a}_{2y}| = |\vec{a}_{3z}| = a$ iar $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ sunt versorii axelor de coordonate. Rețeaua reciprocă este caracterizată de către vectorii

$$\vec{b}_{1x} = \frac{2\pi}{a^2} \vec{a}_{1x} = \frac{2\pi}{a} \vec{i}, \quad \vec{b}_{2y} = \frac{2\pi}{a^2} \vec{a}_{2y} = \frac{2\pi}{a} \vec{j}, \quad \vec{b}_{3z} = \frac{2\pi}{a^2} \vec{a}_{3z} = \frac{2\pi}{a} \vec{k}$$

Celula unitate primitivă a rețelei reciproce este un cub cu latura $2\pi/a$. Matricea de translație a rețelei reciproce este

$$\vec{B} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Celula unitate primitivă a rețelei directe cu volum centrat are vectorii fundamentali

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(-\vec{a}_{1x} + \vec{a}_{1y} + \vec{a}_{1z}) = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}(\vec{a}_{2x} - \vec{a}_{2y} + \vec{a}_{2z}) = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}(\vec{a}_{3x} + \vec{a}_{3y} - \vec{a}_{3z}) = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

$$\Omega_o = \frac{a^3}{3}$$

(Fig.1.29)

Se obțin următorii vectori ai celulei unitate primitive ai rețelei reciproce

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a^2}(\vec{a}_{1z} + \vec{a}_{1y}) = \frac{2\pi}{a}(\vec{k} + \vec{j})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a^2}(\vec{a}_{2x} + \vec{a}_{2z}) = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a^2}(\vec{a}_{3x} + \vec{a}_{3y}) = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})$$

și se scrie următoarea matrice de translație

$$\vec{B} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

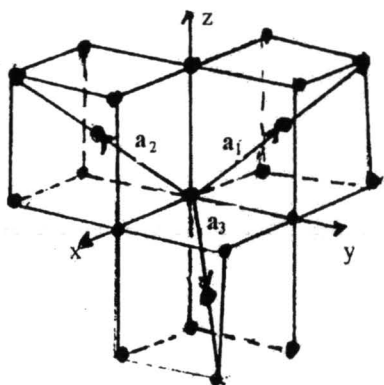


Fig.1.29

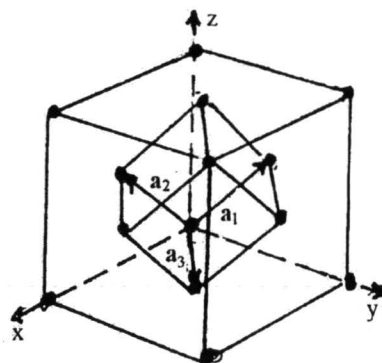


Fig.1.30

Celula unitate primitivă a rețelei cu fețe centrate are vectorii fundamentali (Fig.1.30)

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(\vec{a}_{1y} + \vec{a}_{1z}) = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}(\vec{a}_{2x} + \vec{a}_{2z}) = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}(\vec{a}_{3x} + \vec{a}_{3y}) = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

$$\Omega_0 = \frac{a^3}{4}$$

Se obțin următorii vectori ai celulei unitate primitive a rețelei reciproce

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a^2} (\vec{a}_{1y} - \vec{a}_{1x} + \vec{a}_{1z}) = \frac{2\pi}{a} (\vec{j} - \vec{i} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a^2} (\vec{a}_{2x} - \vec{a}_{2y} + \vec{a}_{2z}) = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a^2} (\vec{a}_{3x} + \vec{a}_{3y} - \vec{a}_{3z}) = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

Matricea de translație este prin urmare

$$\vec{B} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Din comparația relațiilor de mai sus rezultă că rețeaua reciprocă a rețelei CVC este o rețea directă CFC și viceversa. Vectorii fundamentali ai rețelei hexagonale simple sunt

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2} (\sqrt{3}\vec{a}_{1x} - \vec{a}_{1y}) = \frac{a}{2} (\vec{i}\sqrt{3} - \vec{j})$$

$$\vec{a}_2 = \vec{a}_{2y} = a\vec{j}$$

$$\vec{a}_3 = \vec{a}_{3z} = c\vec{k}$$

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a, \quad |\vec{a}_3| = c, \quad \Omega_o = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2}$$

Se obțin următorii vectori fundamentali ai rețelei reciproce

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a^2} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \vec{a}_{1x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{a}_{1y} \right) = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2\vec{i}}{\sqrt{3}} + \frac{\vec{j}}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a^2} \vec{a}_{2y} = \frac{2\pi}{a} \vec{j}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c^2} \vec{a}_{3z} = \frac{2\pi}{c} \vec{k}$$

care definesc tot o rețea hexagonală. Matricea de translație este

$$\bar{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}\mathbf{a}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}\mathbf{a}} & \frac{1}{\mathbf{a}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\mathbf{c}} \end{pmatrix}$$

Pentru rețeaua hexagonal-compactă matricea de translație a rețelei directe este

$$\bar{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\mathbf{a}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}\mathbf{a}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

Iar matricea de translație a rețelei reciproce este

$$\bar{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{\mathbf{a}} & \frac{1}{\sqrt{3}\mathbf{a}} & 0 \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{3}\mathbf{a}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\mathbf{c}} \end{pmatrix}$$

Prezentăm în continuare matricile de translație ale rețelelor reciproce pentru celelalte rețele Bravais: rețeaua trigonală simplă

$$\bar{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{\mathbf{a}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mathbf{a}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\mathbf{c}} \end{pmatrix}$$

Rețeaua tetragonală cu volum centrat, $c > a$

$$\bar{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{a} & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & 0 & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & \frac{1}{a} & 0 \end{pmatrix}$$

Rețeaua orthorombică simplă $c > b > a$

$$\bar{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

rețeaua ortorombică cu volum centrat, $c < b < a$

$$\bar{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{b} & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & 0 & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & \frac{1}{b} & 0 \end{pmatrix}$$

rețeaua orthorombică cu fețe centrate, $c > b > a$ și $a^{-2} < c^{-2} + b^{-2}$

$$\bar{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} -\frac{1}{a} & \frac{1}{b} & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & -\frac{1}{b} & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & \frac{1}{b} & -\frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

rețeaua orthorombică cu baze centrate, $a > b$

$$\tilde{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & -\frac{1}{b} & 0 \\ \frac{1}{a} & \frac{1}{b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

rețeaua monoclinică simplă, $\beta \equiv \alpha_{13} \neq \pi/2$

$$\tilde{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{\cos\beta}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b} & 0 \\ -\frac{\cotan\beta}{c} & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

rețeaua monoclinică cu baze centrate, $\beta \neq \pi/2$

$$\tilde{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & -\frac{1}{b} & -\frac{\cotan\beta}{a} \\ \frac{1}{a} & \frac{1}{b} & -\frac{\cotan\beta}{a} \\ 0 & 0 & \frac{\cotan\beta}{c} \end{pmatrix}$$

rețeaua trigonală

$$\tilde{\mathbf{B}} = 2\pi \begin{pmatrix} 0 & \frac{2}{3s} & \frac{1}{3r} \\ \frac{1}{\sqrt{3}s} & -\frac{1}{3s} & \frac{1}{3r} \\ \frac{1}{\sqrt{3}s} & -\frac{1}{3s} & \frac{1}{3r} \end{pmatrix}$$

unde valorile lui s și r sunt date în paragraful 1.5.5. Notăm că în toate cazurile celula unitate primitivă paralelipipedică este definită de vectorii primitivi $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Însă celula unitate primitivă a rețelei reciproce se ia în general celula Wigner-Seitz care se construiește în mod similar ca la rețeaua directă: se alege ca origine un nod arbitrar al rețelei de la care se duc vectorii $\vec{K}_g$ către vecinii de diferite ordine. Intersecțiile planelor mediatoare pe vectorii la primii vecini delimitează celula Wigner-Seitz denumită prima zonă Brillouin; intersecțiile planelor mediatoare pe vectorii către vecinii de ordinul doi delimitează a doua zonă Brillouin etc. Zona Brillouin conține un singur nod (situat în centrul zonei) și prin urmare este o celulă primitivă de volum egal cu volumul celulei unitate paralelipipedice construită cu vectorii $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Volumele zonelor Brillouin de diferite ordine sunt egale, ceea ce permite aducerea oricărei zone peste prima zonă prin deplasarea cu un vector al rețelei reciproce corespunzător zonei respective. Vom prezenta în detaliu construcția zonelor Brillouin în capitolul următor.

1.11. Distanța dintre planele cristaline

Cunoașterea vectorilor $\vec{K}_g$ ai rețelei reciproce ne dă posibilitatea să calculăm distanța dintre diferite plane cristaline echivalente, definite cu ajutorul indicilor Miller $\{hkl\}$. Mai întâi vom arăta că vectorul $\vec{K}_{hkl}$ al rețelei reciproce

$$\vec{K}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

este perpendicular pe planul (hkl) al rețelei directe. Considerăm o rețea cristalină cu axe cristalografice $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. (Fig.1.31)

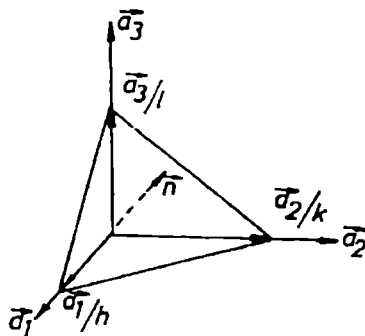


Fig.1.31

Planul cu indicii Miller (hkl) este prin definiție planul cel mai apropiat de origine și intersectează pe axele cristalografice componentele $a_1/h, a_2/k, a_3/l$. Vârfurile vectorilor $\bar{a}_1/h, \bar{a}_2/k, \bar{a}_3/l$ sunt situate în planul (hkl) al rețelei directe. În același plan sunt situați și vectorii $(\bar{a}_1/h - \bar{a}_2/k)$ și $(\bar{a}_2/k - \bar{a}_3/l)$. Produsele scalare

$$\bar{K}_{hkl} \left(\frac{\bar{a}_1}{h} - \frac{\bar{a}_2}{k} \right) = (h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3) \left(\frac{\bar{a}_1}{h} - \frac{\bar{a}_2}{k} \right) = 0$$

și

$$\bar{K}_{hkl} \left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_3}{l} \right) = 0$$

conduc la concluzia că vectorul $\bar{K}_{hkl}$ este perpendicular pe planul (hkl) deoarece este perpendicular pe doi vectori din acest plan. Considerăm vectorul unitar $\bar{n} = \bar{K}_{hkl} / |\bar{K}_{hkl}|$, normal la planul (hkl), care reprezintă normala din origine pe acest plan. Distanța de la origine la planul (hkl) este

$$d_{hkl} = \frac{\bar{a}_1}{h} \cdot \bar{n} = \frac{\bar{a}_2}{k} \cdot \bar{n} = \frac{\bar{a}_3}{l} \cdot \bar{n}$$

adică

$$d_{hkl} = \frac{\bar{a}_1}{h} \frac{\bar{K}_{hkl}}{|\bar{K}_{hkl}|} = \frac{1}{|\bar{K}_{hkl}|} \frac{\bar{a}_1}{h} (h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3) = \frac{2\pi}{|\bar{K}_{hkl}|}$$

Dacă prin origine trece un plan echivalent planului (hkl) atunci, d_{hkl} reprezintă distanța interplanară dintre două plane vecine. Fiecărui plan (hkl) din rețeaua cristalină îi corespunde un nod al rețelei reciproce cu vectorul de poziție $\bar{K}_{hkl}$. Distanța dintre planele de indici Miller (mh, mk, ml) cu m oarecare este

$$d_{mh, mk, ml} = \frac{1}{|m|} d_{hkl}$$

Distanța dintre aceste plane este de m ori mai mică decât distanța dintre planele {hkl} și sunt paralele cu acestea. În general

$$|\vec{K}_{hkl}| = \left[h^2 \vec{b}_1^2 + k^2 \vec{b}_2^2 + l^2 \vec{b}_3^2 + 2hk \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 + 2hl \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_3 + 2lk \vec{b}_3 \cdot \vec{b}_2 \right]^{1/2}$$

Pentru rețeaua cubică simplă $b_1 = b_2 = b_3 = 2\pi/a$ avem

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Prin urmare, $d_{100} = a$, $d_{111} = a/3^{1/2}$, $d_{200} = a/2$ etc. Folosind expresiile lui $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ date în paragraful precedent se obține pentru rețeaua CVC

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h+k)^2 + (h+l)^2 + (k+l)^2}}$$

Astfel că $d_{100} = a/2^{1/2}$, $d_{111} = a/2 \cdot 3^{1/2}$, $d_{200} = a/2 \cdot 2^{1/2}$. Pentru rețeaua CFC se obține

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(-h+k+l)^2 + (h-k+l)^2 + (h+k-l)^2}}$$

Pentru rețeaua hexagonală se obține

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 - hk + \left(\frac{a\sqrt{3}}{2c}\right)^2 l^2}}$$

Pentru sistemul tetragonal,

$$d_{hkl} = a \left[h^2 + k^2 + l^2 (a^2 / c^2) \right]^{-1/2}$$

Pentru sistemul orthorombic

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

pentru sistemul rhomboedric (trigonal)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2) \sin^2 \alpha + 2(\mathbf{hk} + \mathbf{kl} + \mathbf{hl})(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{\mathbf{a}^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

pentru sistemul monoclinic

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{\mathbf{h}^2}{\mathbf{a}^2} + \frac{\mathbf{k}^2 \sin^2 \beta}{\mathbf{b}^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{\mathbf{c}^2} - \frac{2\mathbf{hl} \cos \beta}{\mathbf{ab}} \right)$$

triclinic (care reprezintă cazul general)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (1 - \cos^2 \alpha_{12} - \cos^2 \alpha_{23} - \cos^2 \alpha_{13} + 2 \cos \alpha_{12} \cos \alpha_{23} \cos \alpha_{13})^{-1} \times$$
$$\left[\frac{\mathbf{h}^2}{\mathbf{a}_1^2} \sin^2 \alpha_{12} + \frac{\mathbf{k}^2}{\mathbf{a}_2^2} \sin^2 \alpha_{13} + \frac{\mathbf{l}^2}{\mathbf{a}_3^2} \sin^2 \alpha_{23} + \frac{2\mathbf{kl}}{\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3} (\cos \alpha_{13} \cos \alpha_{23} - \cos \alpha_{12}) + \right.$$
$$\left. \frac{2\mathbf{lh}}{\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1} (\cos \alpha_{13} \cos \alpha_{23} - \cos \alpha_{12}) + \frac{2\mathbf{lh}}{\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2} (\cos \alpha_{12} \cos \alpha_{13} - \cos \alpha_{23}) \right]$$

unde α_{13} este unghiul dintre $\mathbf{a}_1$ și $\mathbf{a}_3$ etc., iar $\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}$, $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}$, $\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}$.

1.12. Sturctura cristalină a materialelor monoatomice corespunzătoare elementelor din tabelul periodic

Elementul	Nr. Atomic	Rețeaua	a, 10 ⁻¹⁰ nm	c sau α	--
Ac	Actiniu	89	cfc	5,31	
Ag	Argint	47	cfc	4,09	
Al	Aluminiu	13	cfc	4,05	
Am	Americiu	95	cfc	4,89	
Ar	Argon	18	cfc	5,26	la 4,2 K
As	Arsenic	33	romb	4,13	54° celula unitate are 2 atomi
Au	Aur	79	cfc	4,08	
Ba	Bariu	56	cvc	5,02	

Be	Beriliu	4	hc	2,29	3,58
Bi	Bismut	83	romb	4,75	57°
B	Bor	5	tet	8,74	5,03 celula unitate are cel puțin 50 atomi
Br ₂	Brom	35	or	6,67	4,48 b = 8,72; la 123K; 8 atomi pe cel. unit
C	Carbon	6	dia	3,57	Diamant
C		6	hex	2,46	6,70 Grafit, structură planară
Ca	Calciu	20	cfc	5,58	
Cd	Cadmium	48	hc	2,98	5,62
Ce	Ceriu	58	cfc	5,16	
Cl ₂	Clor	17	or	6,24	4,48 b = 8,26; la 113K; 8 atomi/cel. unit.
Co	Cobalt	27	cfc	3,55	
Co		27	hc	2,51	4,07
Cr	Crom	24	cvc	2,88	
Cr			cfc	3,68	
Cr			hc	2,72	4,43
Cs	Cesiu	55	cvc	6,05	la 5 K
Cu	Cupru	29	cfc	3,61	
Dy	Dysprosiu	66	hc	3,59	5,65 la 49 K
Er	Erbium	68	hc	3,55	5,59
Eu	Europiu	63	cvc	4,61	
F	Flor	9			
Fe	Fier	26	cvc	2,87	
Fe			cfc	3,59	
Ga	Galiu	31	or	4,51	7,86 b/a = 1,001
Ge	Germaniu	32	dia	5,66	
Gd	Gadolinium	64	hc	3,56	5,80
H ₂	Hidrogen	1	hc	3,75	7,49 rețea formată din molecule H ₂
He	Helium	2	hc	3,57	5,83 la 2 K și presiune = 26 atm
Hf	Hafniu	72	hc	3,20	5,06
Hg	Mercur	80	romb	2,99	71° la 5K
Ho	Holmiu	67	hc	3,58	5,62
I ₂	Iod	53	or	4,79	9,78 b = 7,25; 8 atomi/cel. unit
In	Indiu	49	tvc	3,24	4,94
Ir	Iridiu	77	cfc	3,84	
K	Potasiu	19	cvc	5,23	la 5 K

Kr	Krypton	36	cfc	5,72	la 58 K
La	Lanthan	57	cfc	5,30	
La			hc	3,75	6,07
Li	Litiu	3	cvc	3,50	
Lu	Lutețiu	71	hc	3,50	5,55
Mg	Magneziu	12	hc	3,21	5,21
Mn	Mangan	25	cub	8,89	58 atomi/celula unitate
Mn			cub	6,30	20 atomi/cel. unit.
Mn			tfc	3,77	3,53
Mo	Molibden	42	cvc	3,15	
Mo			cfc	4,16	
N ₂	Azot	7	cub	5,64	la 4 K, 8 atomi/cel. unuit.
Na	Sodiu	11	cvc	4,29	
Nb	Niobium	41	cvc	3,30	
Nd	Neodim	60	hc	3,66	5,90
Ne	Neon	10	cfc	4,43	la 4 K
Ni	Nichel	28	cfc	3,52	
Ni			hc	2,65	4,33
Np	Neptuniu	93	or	4,72	6,66 b = 5,87; 4 atomi/cel. unit.
O ₂	Oxigen	8	or	5,50	3,82 la 3 K
Os	Osmiu	76	hc	2,74	4,32
P	Fosfor	15	or	3,31	10,5 b = 4,38; 8 at/cel. unit., fosfor negru
P			cub	7,17	fosfor alb
Pa	Protactiniu	91	tvc	3,93	3,24
Pb	Plumb	82	cfc	4,95	
Pd	Paladiu	46	cfc	3,89	
Po	Poloniu	84	cub		
Pr	Praseodimiu	59	cfc	5,16	
Pr			hc	3,67	5,92
Pt	Platina	78	cfc	3,92	
Pu	Plutoniu	94	mon	6,18	10,97 b = 4,82; $\alpha = 102^\circ$; 16 atomi/cel. unit.
Rb	Rubidiu	37	cvc	5,59	la 5 K
Re	Rheniu	75	hc	2,76	4,46
Rh	Rhodi	45	cfc	3,80	
Ru	Rutheniu	44	hc	2,70	4,28
S	Sulf	16	or	10,47	24,5 b = 12,9; 128 at/cel. unit.

Sb	Stibiu	51	romb	4,50	58° 2 at/cel. unit.
Sc	Scandiu	21	cfc	4,54	
Sc			hc	3,31	5,57
Si	Siliciu	14	dia	5,43	
Sm	Samariu	62	romb	9,00	23° 3 at/cel. unit.
Sn	Staniu	50	dia	6,49	staniu gri
Sn			tet	5,82	3,17 staniu alb, 4 at/cel. unit.
Sr	Stronțiu	38	cfc	6,08	
Ta	Tantal	73	cvc	3,31	
Tb	Terbiu	65	hc	3,60	5,69
Te	Telur	52	hex	4,45	5,91 3 at/cel. unit. formând lanțuri spirale
Th	Thoriu	90	cfc	5,08	
Ti	Titan	22	hc	2,95	4,69
Tl	Thaliu	81	hc	3,46	5,53
Tl			cfc	4,84	
Tl			cvc	3,88	
Tm	Thulium	69	hc	3,54	5,55
U	Uraniu	92	cvc	3,47	
V	Vanadiu	23	cvc	3,02	
W	Wolfram	74	cvc	3,16	
Xe	Xenon	54	cfc	6,20	la 58 K
Y	Ytriu	39	hc	3,65	5,73
Yb	Yterbiu	70	cfc	5,49	
Zn	Zinc	30	hc	2,66	4,95
Zr	Zirconiu	40	hc	3,23	5,15

cub = cubic, tet = tetragonal, or = ortorombic, mon = monoclinic, tri = triclinic, hex = hexagonal, romb = romboedric, hc = hexagonal compact, dia = diamant, tv = tetragonal cu volum centrat, tvc = tetragonal cu fețe centrate, cvc = cubic cu volum centrat, cfc = cubic cu fețe centrate

STUDIUL EXPERIMENTAL AL STRUCTURII CRISTALINE

Imaginea directă a unei structuri atomice se poate obține cu ajutorul microscopului electronic de înaltă rezoluție, a microscopului tunnel sau a microscopului cu forțe atomice. Aceste tehnici, prin care se obține imaginea directă a structurii, sunt utile pentru investigarea defectelor punctuale, a dislocațiilor, a treptelor precum și pentru studiul suprafețelor și interfețelor. Cu alte cuvinte, aceste tehnici sunt utile pentru a pune în evidență întreruperile periodicității structurale și a studia proprietățile acestora. Însă dacă dorim să studiem o structură necunoscută sau să măsurăm exact parametrii de structură este necesar să utilizăm metode experimentale de difracție. Procesele de difracție au sensibilitate optimă la periodicitatea structurilor atomice. În experiențele de difracție se utilizează razele X, electronii, neutronii și atomii. Având în vedere caracterul specific al interacției elastice și inelastice cu solidul al fiecărui tip din aceste particule sau cuante de energie, aria lor de utilizare este diferită. De exemplu, atomii care au lungimea de undă asociată adecvată pentru experiențele de difracție (aceasta trebuie să fie de ordinul dimensiunilor liniare ale unui atom din solid, ~ 0.1 nm) nu pot pătrunde în solid și deci nu pot fi utilizați decât pentru studiul suprafețelor. Aceeași observație este valabilă, cu mai puțină extensie, și în cazul electronilor. O altă mărime importantă care face să difere semnificativ aria de utilizare a acestor tipuri de particule este întinderea spațială a centrilor de împrăștiere. De exemplu, neutronii sunt împrăștiați de către nucleele atomilor din solid pe când razele X și electronii sunt împrăștiați de către păturile electronice din atomi, care au dimensiunile mult mai mari decât nucleele. Cu toate aceste deosebiri, și multe altele, este posibil să se descrie proprietățile esențiale ale difracției cu o teorie generală unică pentru toate particulele și radiațiile enunțate mai sus. Teoria difracției stabilește legătura dintre împrăștiere și dispunerea în spațiu a atomilor din solid. Această teorie, pe care o vom prezenta la începutul acestui capitol, este cuasiclastică deoarece însăși fenomenul de împrăștiere este tratat classic. Aspectul cuantic apare prin tratarea acestor particule ca unde. În această teorie nu se iau în considerare fenomenele de polarizare sau de spin.

În prima parte a acestui capitol vom prezenta fenomenele de difracție cu raze X, cu electroni și cu neutroni cu aplicații particulare, iar la finele capitolului vom prezenta microscopul electronic, microscopul tunnel și microscopul cu forțe atomice.

2.1. Difrakția razelor X. Legea lui Bragg

În cazul în care materialele mono- sau policristaline au grosimi suficiente de mici difracția se realizează prin transmisie. Atunci când grosimea materialului este suficient de mare astfel încât nu mai este posibilă transmisia, are loc difracția prin reflexie, care a fost studiată de către Bragg.

Prezentăm în acest paragraf difracția Bragg. Fasciculul de raze X care cade pe un ansamblu de atomi este împrăștiat de către norii electronici ai acestor atomi. Lungimea de undă λ a radiației este legată de vectorul său de undă $\vec{k}$ prin relația $k = 2\pi/\lambda$. Direcția de propagare a unei plane monocromatice, $A \exp(i\vec{k}\vec{r} + \phi)$, este după vectorul de undă $\vec{k}$. În această expresie A este amplitudinea undei, $\vec{r}$ este vectorul de poziție al punctelor din spațiu și ϕ este faza inițială. Poate avea loc atât împrăștierea elastică, fără pierdere de energie și fără modificarea lungimii de undă λ , cât și împrăștierea inelastică. În Fig. 2.1 se prezintă un șir de plane cristaline paralele, egal distanțate cu distanța d . Diferența de drum dintre razele reflectate de două plane adiacente este $\Delta = A'B + BB'$. Din figură rezultă că $A'B = BB' = d \sin \theta$. Pentru a se produce în spațiul emergent un maxim de interferență este necesar ca diferența de drum dintre cele două radiații din punctele A și B să fie egală cu un număr întreg de lungimi de undă, adică

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

unde n este un număr întreg. Aceasta este legea lui Bragg, care este o consecință a periodicității rețelei cristaline. Această lege arată că numai pentru anumite valori ale lui θ reflexiile pentru toate planele paralele se vor însuma în fază pentru a da un fascicul reflectat (difractat) intens. Într-un cristal există mai multe tipuri de plane reflectatoare (pentru un cristal infinit acest număr în principiu este nelimitat). Așa cum am observat în capitolul anterior distanța (cea mai mică) dintre planele paralele tinde să scadă cu creșterea indicilor Miller. Astfel, pentru același unghi θ reflexiile de indici mari necesită lungimi de undă mai scurte. Reflexia Bragg poate avea loc numai pentru lungimi de undă λ mai mici sau egale decât $2d$, deoarece modulul de $\sin \theta$ este mai mic sau egal cu unitatea. Acesta este motivul pentru care nu se poate folosi lumina vizibilă pentru studiul structurii corpului solid.

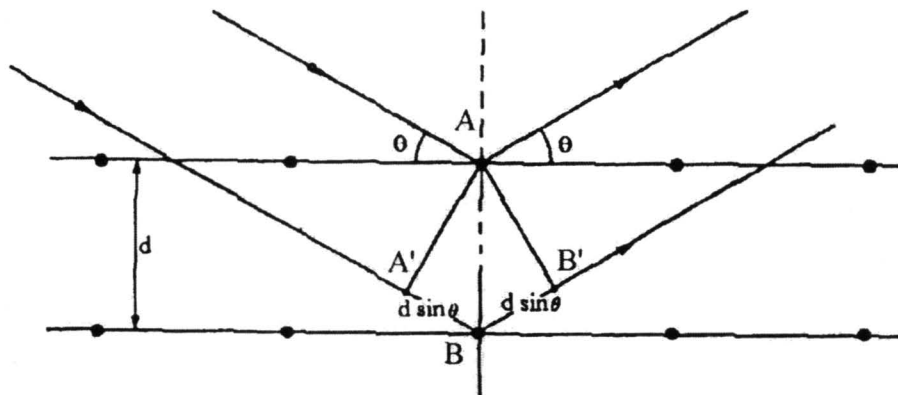


Fig. 2.1

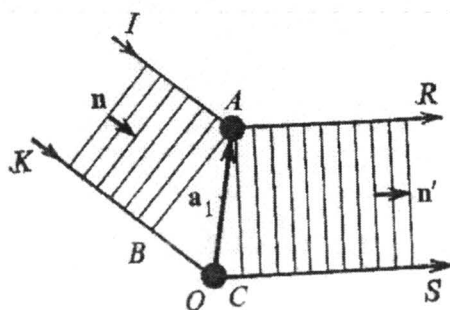


Fig. 2.2

Pentru o radiație de 0.154 nm incidentă pe un cristal cubic care are constanta rețelei 0,4 nm, pentru reflexia de ordinal întâi ($n = 1$) pe planele paralele (100) ale cristalului se obține $\theta = 11^\circ$. Cu micșorarea lungimii de undă se micșorează și unghiul θ , astfel încât pentru razele γ trebuie utilizată împrăștierea razantă.

2.2. Ecuațiile lui Laue

Să considerăm doi atomi A și B care fac parte dintr-o rețea unidimensională (Fig. 2.2.). Cei doi atomi sunt separați prin vectorul fundamental $\vec{a}_1$. Un fascicul de radiații X care se propagă în direcția $\vec{n}$ ($\vec{n}$ este versorul direcției de propagare,

adică modulul de $\vec{n}$ este egal cu unitatea) este împrăștiat în toate direcțiile. Considerăm un fascicul AE împrăștiat în direcția $\vec{n}'$ (modulul de $\vec{n}'$ este egal cu unitatea) în care razele emergente AE și BD sunt în fază și deci prin interferență amplitudinile lor se adună. În această situație diferența de drum MB + BN trebuie să fie egală cu un număr întreg de lungimi de undă, adică

$$AB + BN = -(\vec{a}_1 \cdot \vec{n}) + (\vec{a}_1 \cdot \vec{n}') = \vec{a}_1 (\vec{n}' - \vec{n}) = g_1 \lambda \quad (2.1)$$

unde g_1 este un număr întreg. În cazul rețelei tridimensionale condițiile de maxim al interferenței trebuie să fie satisfăcute simultan de către toți atomii cristalului, care are vectorii fundamentali $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 (\vec{n}' - \vec{n}) &= g_1 \lambda \\ \vec{a}_2 (\vec{n}' - \vec{n}) &= g_2 \lambda \\ \vec{a}_3 (\vec{n}' - \vec{n}) &= g_3 \lambda \end{aligned} \quad (2.2)$$

Acestea sunt ecuațiile lui Laue. Dacă introducem unghiurile α_1 și α'_1 dintre razele incidente și, respectiv reflectate și vectorii $\vec{a}_i$ ai rețelei, adică $\vec{a}_i \cdot \vec{n} = a_i \cos \alpha_i$, $\vec{a}_i \cdot \vec{n}' = a_i \cos \alpha'_i$, ecuațiile lui Laue se pot scrie sub forma convențională

$$\begin{aligned} a_1 (\cos \alpha'_1 - \cos \alpha_1) &= g_1 \lambda \\ a_2 (\cos \alpha'_2 - \cos \alpha_2) &= g_2 \lambda \\ a_3 (\cos \alpha'_3 - \cos \alpha_3) &= g_3 \lambda \end{aligned}$$

Introducem vectorii de undă $\vec{k} = (2\pi/\lambda) \vec{n}$ pentru radiația incidentă și $\vec{k}' = (2\pi/\lambda) \vec{n}'$ pentru radiația emergentă. Împrăștierea fiind elastică, lungimea de undă a radiației incidente este egală cu cea a radiației difractate, adică $k = k'$. Ecuațiile lui Laue pot fi rescrise sub forma

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 (\vec{k}' - \vec{k}) &= 2\pi g_1 \\ \vec{a}_2 (\vec{k}' - \vec{k}) &= 2\pi g_2 \\ \vec{a}_3 (\vec{k}' - \vec{k}) &= 2\pi g_3 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Având în vedere relațiile (1.6.6) $\vec{a}_i \cdot \vec{K}_g = 2\pi g_i$, unde $\vec{K}_g$ este un vector al rețelei reciproce, relațiile (2.3) sunt satisfăcute dacă

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_g \quad (2.4)$$

Această ecuație este echivalentă cu ecuațiile lui Laue și reprezintă, de asemenea, condiția de difracție. Vectorii $\vec{k}$ sunt vectori în spațiul reciproc, însă spre deosebire de vectorii $\vec{K}_g$ nu unesc în general noduri ale rețelei reciproce.

2.3. Construcția sferei lui Ewald. Zone Brillouin

Condiția Laue (2.4) poate fi interpretată geometric în spațiul reciproc. Să considerăm o rețea reciprocă planară (Fig. 2.3). În punctual O de origine al rețelei reciproce ducem un vector egal cu $\vec{k}$, vectorul de undă al radiației incidente. Notăm cu C originea acetsui vector. Ducem un cerc cu rază $k = 2\pi/\lambda$ cu centrul în C. Deoarece $k' = k$ rezultă că vectorul $\vec{k}'$, al radiației reflectate, are vârful de asemenea pe cerc, în punctul S. În plus, atât $\vec{k}$ cât și $\vec{k}'$ trebuie să aibă vârful în nodurile rețelei reciproce, astfel încât acești vectori să fie uniți printr-un vector $\vec{K}_g$ al rețelei reciproce. Construcția din Fig. 2.3 se numește construcția lui Ewald și în cazul tridimensional ea este o sferă. Planul PQ, perpendicular pe $\vec{K}_g$, reprezintă planul cristalului, pe care are loc difracția. Acest plan are indicii Miller h, k, l definiți prin $h : k : l = g_1 : g_2 : g_3$. Prin urmare $|\vec{K}_g| = 2\pi / d(h, k, l)$. Fasciculul difractat apare numai în cazul când sfera intersectează nodul S al rețelei reciproce. Prin construcția sferei Ewald se pot găsi pe cale grafică toate direcțiile după care pot fi observate maximele de interferență. Notăm că unghiurile BOQ și QOD sunt egale cu θ iar unghiul dintre $\vec{k}$ și $\vec{k}'$ este egal cu 2θ . Scriind ecuația (2.4) $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}_g$ și ridicând la pătrat se obține

$$\vec{k}'^2 = (\vec{k} + \vec{K}_g)^2 = \vec{k}^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{K}_g + \vec{K}_g^2$$

Deoarece $k^2 = k'^2$ rezultă

$$2\vec{k} \cdot \vec{K}_g + \vec{K}_g^2 = 0 \quad (2.5)$$

se poate arăta că această ecuație este echivalentă ecuației lui Bragg. Ea se utilizează pentru construcția zonelor Brillouin. Am observat în paragraful 1.6 că zona Brillouin este celula Wigner–Seitz în rețeaua reciprocă. Definirea zonelor Brillouin permite o interpretare geometrică intuitivă a condiției de difracție (2.5).

Dacă în (2.5) punem $-\vec{K}_g$ în loc de $\vec{K}_g$, deoarece și $-\vec{K}_g$ este un vector al rețelei reciproce, obținem condiția de difracție sub forma

$$2\vec{k} \cdot \vec{K}_g = \vec{K}_g^2$$

care poate fi rescris

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{K}_g}{2} = \left(\frac{\vec{K}_g}{2} \right)^2 \quad (2.6)$$

Aceasta este ecuația de definiție a planelor mediatoare pe vectorul $\vec{K}_g$, care reprezintă fețele (marginile) zonei Brillouin. Orice vector $\vec{k}$ dus din originea aleasă a zonei Brillouin va satisface condiția de difracție.

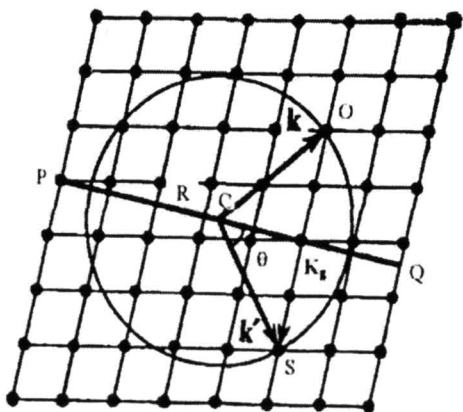


Fig. 2.3

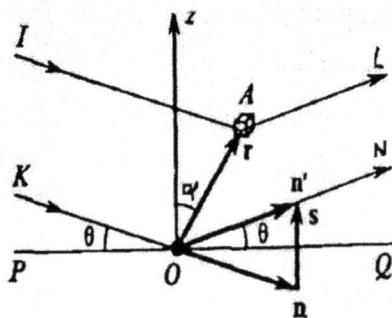


Fig. 2.4

Vectorul $\vec{K}_g$ al rețelei reciproce are mărimea și direcția bine definite în raport cu axele $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ale cristalului studiat. Un fascicul de raze X incident pe cristal va fi difractat dacă vectorul lui de undă are mărimea și direcția cerute de relația (2.6) iar fasciculul difractat se va găsi pe direcția vectorului $\vec{k} + \vec{K}_g$. O undă al cărei vector de undă luat din originea vectorului rețelei reciproce se va termina pe planul mediator al vectorului rețelei reciproce, satisface condiția de difracție. Prin urmare, se poate determina figura de difracție a radiațiilor X pe cristal din figura zonei Brillouin și viceversa. Cel mai mic volum complet închis de planele mediatoare pe vectorii rețelei reciproce luați față de origine (un nod)

reprezintă prima zonă Brillouin. De exemplu, pentru o rețea liniară, $K_g = 2\pi/a$, astfel că marginile zonei Brillouin se găsesc la $\pm \pi/a$. Zona Brillouin ne arată toți vectorii de undă $\vec{k}$ ce pot fi reflectați Bragg de către cristal. În paragrafele următoare, după ce vom prezenta factorul de formă atomic și factorul de structură, vom prezenta cazuri concrete de construcție a sferei lui Ewald și a zonelor Brillouin.

2.4. Factorul atomic de împrăștiere

Factorul atomic de împrăștiere, f , numit și factorul atomic de formă, ia în considerare distribuția sarcinii electrice a atomului asupra împrăștierei radiațiilor X. Împrăștierea radiațiilor X este determinată doar de electronii atomici, deoarece nucleele sunt prea grele pentru a răspunde sensibil unui foton al radiațiilor X. Valoarea lui f depinde de numărul și distribuția electronilor atomici precum și de lungimea de undă și de unghiul de împrăștiere ale radiației. Notăm cu $\rho(\vec{r})$ densitatea de sarcină electronică și cu $\rho(\vec{r}) dV$ numărul electronilor cuprinși în elemental de volum dV din vecinătatea unui atom. Numărul total de electroni din atom este $\int \rho dV = Z$. În Fig. 2.4 este reprezentat centrul O al unui atom și un element de volum dV a cărui poziție în punctual A este determinată de vectorul de poziție $O\vec{A} = \vec{r}$. Fie $O\vec{N}$ direcția razei împrăștiate de către un electron pe care-l presupunem, pentru simplitate, localizat în centrul O al atomului. Amplitudinea acestei radiații împrăștiate la un anumit moment de timp t la o distanță oarecare o notăm cu $A(t)$. Amplitudinea razei AL împrăștiată de către electronii din elemental de volum dV la același moment de timp și în același punct de observație este dată de expresia $dA_p(t) = A(t) \rho dV \exp(i\phi)$. Această expresie este scrisă în presupunerea că împrăștierea este coerentă și că amplitudinea radiației împrăștiate este proporțională cu numărul electronilor pe care are loc împrăștierea. ϕ este diferența de fază dintre razele IAL și KON. Notând cu d diferența de drum dintre cele două raze, $\phi = (2\pi/\lambda) d$. Așa cum am obținut în cazul interferenței Laue, $d = \vec{r}(\vec{n}' - \vec{n})$ unde $\vec{n}$ și $\vec{n}'$ sunt vectorii unitate ai direcțiilor fluxurilor incident și, respective, reflectat. Se presupune că $\vec{r}, \vec{n}$ și $\vec{n}'$ se găsesc în același plan. Ducem o axă (axa Oz) paralelă cu vectorul $\vec{s} = \vec{n}' - \vec{n}$ și un plan POQ perpendicular pe axa Oz (Fig. 2.4). Acesta din urmă este un plan al rețelei cristaline pe care are loc reflexia Bragg și deci este satisfăcută condiția Bragg (2.1). Unghiurile $\angle POK = \angle NOQ = \theta$. Din Fig. 2.4 rezultă $s = 2 \sin \theta$ și prin urmare $\phi = (2\pi/\lambda)(\vec{r} \cdot \vec{s}) = (2\pi/\lambda) r s \cos \alpha = (4\pi/\lambda) r \sin \theta \cos \alpha$. Amplitudinea de împrăștiere dată de către toți electronii unui atom este

$$A_{\rho}(t) = A(t) \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\phi} dV$$

Considerăm distribuția electronilor din atom sferic-simetrică și $dV = 2\pi r^2 dr \sin \alpha d\alpha$. Factorul de împrăștiere atomic este prin definiție

$$f = \frac{A_{\rho}(t)}{A(t)} = 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \rho(r) r^2 e^{i\beta r \cos \alpha} dr \sin \alpha d\alpha$$

unde am notat $\beta = (4\pi/\lambda) \sin \theta$. Integrala după α dă

$$\int_0^{\pi} e^{i\beta r \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha = \int_{-1}^1 e^{i\beta r x} dx = \frac{1}{i\beta r} (e^{i\beta r} - e^{-i\beta r}) = \frac{2}{\beta r} \sin \beta r$$

S-a utilizat substituția $\cos \alpha = x$, $dx = -\sin \alpha d\alpha$. Se obține pentru factorul de împrăștiere

$$f = \int_0^{\infty} W(r) \frac{\sin \beta r}{\beta r} dr \quad (2.7)$$

unde $W(r) dr = 4\pi r^2 \rho(r) dr$ reprezintă numărul probabil de electroni care se găsesc în stratul sferic dintre r și $r + dr$. Factorul atomic de împrăștiere este egal cu raportul dintre amplitudinea radiației împrăștiate de către toți electronii unui atom (de distribuția lor spațială) într-o anumită direcție și amplitudinea radiației împrăștiate în aceeași direcție de către un singur electron dacă ar fi localizat în centrul atomului. Dacă întreaga distribuție electronică ar fi concentrată în origine ($r = 0$) atunci $\beta r = 0$ și limita raportului $\sin \beta r / \beta r$ este egală cu unitatea astfel că pentru orice valoare a lui β se obține

$$f = 4\pi \int \rho(r) r^2 dr = Z$$

adică f este egal cu numărul electronilor atomului. De asemenea, pentru $\theta = 0$ rezultă $\beta = 0$ și pentru orice valoare a lui r și în acest caz f se reduce la valoarea Z . Mărimea $W(r)$, care intră în definiția lui f poate fi calculată cu ajutorul mecanicii cuantice utilizând metoda Hartree–Fock (această metodă este recomandată pentru elementele situate la începutul și mijlocul tabelului periodic) sau cu ajutorul mecanicii statistice prin metoda Thomas–Fermi (recomandată pentru elementele

situate la sfârșitul tabelului periodic). Notăm că distribuția electronilor atomilor într-un solid este destul de apropiată de cea a atomilor liberi. Aceasta nu înseamnă că prin formarea solidului nu are loc redistribuirea electronilor exteriori sau de valență, ci că intensitățile radiațiilor X reflectate sunt date corect folosind valorile factorilor de formă calculați pentru atomi liberi.

Să considerăm acum că atomul are forma unei sfere de rază R . În acest caz în integrala (2.7) limita ∞ se înlocuiește cu R și deci

$$f = \frac{4\pi}{\beta} \int_0^R \rho(r) \sin(\beta r) r dr.$$

Pentru distribuție electronică uniformă, $(4\pi R^3/3) \rho = Z$, f se integrează prin părți și se obține

$$f = \frac{4\pi\rho}{\beta} \left[\frac{\sin \beta r}{\beta^2} - \frac{r \cos \beta r}{\beta} \right] = \frac{3Z}{(\beta/R)^3} [\sin \beta R - \beta R \cos \beta R]$$

Dacă utilizăm expresia lui β se poate scrie

$$f = \frac{3Z}{(4\pi R \sin \theta / \lambda)} \left[\sin \left(\frac{4\pi R \sin \theta}{\lambda} \right) - \frac{4\pi R \sin \theta}{\lambda} \cos \left(\frac{4\pi R \sin \theta}{\lambda} \right) \right]$$

Menționăm că rezultatele obținute în acest paragraf sunt valabile atunci când interacția dintre radiația X și atom nu conduce la excitarea sau ionizarea atomului; dacă are loc acest fenomen împrăștierea devine anormală. În acest caz se corectează expresia obținută mai sus pentru factorul atomic de împrăștiere cu un termen corespunzător.

2.5. Împrăștierea razelor X de către un electron (Thomson)

Un fascicul de raze X și pulsația ω , nepolarizat, se propagă în direcția axei y și cade pe un electron liber situat în punctul O de origine. Sub acțiunea câmpului electric $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ al acestei unde electromagnetice electronul vibrează sinusoidal cu pulsația ω . Ecuația de mișcare a electronului este

$$m_o \frac{d^2 \vec{I}}{dt^2} = -q \vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

Scriind $\vec{l} = \vec{l}_0 \exp(i\omega t)$ se obține $\vec{l}_0 = q\vec{E}_0/m\omega^2$ și momentul de dipol asociat mișcării electronului este $\vec{p} = -q\vec{l}$. Direcția de oscilație a electronului va coincide cu direcția forței aplicate adică cu direcția vectorului electric al câmpului electromagnetic incident și prin urmare $\vec{l}$ va fi situat într-un plan perpendicular pe axa y. Electronul oscilant devine sursă de unde electromagnetice. Amplitudinea câmpului electric generat de către electron într-un punct M (r, ϕ) (Fig. 2.5) situat la o distanță suficient de mare este

$$\vec{E}_r = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q \left(\frac{d^2 \vec{l}}{dt^2} \right) \sin \theta}{c^2 r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{m_0 c^2 r} \vec{E} \sin \theta \quad (5.1)$$

θ este unghiul dintre direcția de împrăștiere și cea a vectorului câmp electric $\vec{E}$ din unda incidentă. Prin urmare, radiația electromagnetică împrăștiată are o distribuție nesferică având forma unor lobi extinși pe direcția de incidență. Radiația incidentă fiind nepolarizată, $\vec{E}$ poate avea orice orientare în planul xoz și deci se poate scrie

$$E_x = E \sin \gamma, \quad E_z = E \cos \gamma, \quad E^2 = E_x^2 + E_z^2$$

Intensitatea I a radiației X este proporțională cu pătratul câmpului electric. Intensitatea I_0 a fascicului inițial în punctul O va fi

$$I_0 = I_x + I_z$$

$$I_x = (\epsilon/2) \langle E_x^2 \rangle, \quad I_z = (\epsilon/2) \langle E_z^2 \rangle, \quad I_0 = (\epsilon/2) \langle E^2 \rangle$$

Având în vedere că

$$\langle \sin^2 \gamma \rangle = \langle \cos^2 \gamma \rangle = 1/2$$

se obține

$$I_x = I_z = I/2$$

În același mod se poate descompune vectorul câmp electric în punctul M (r, ϕ), într-o componentă radială și una unghiulară

$$E_{M(r)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{m_0 c^2 r} E_r = \frac{r_c}{r} E_r : \quad E_{M(\phi)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{m_0 c^2 r} E_\phi \sin\theta_z = \frac{r_c}{r} E_\phi \sin\theta_z$$

unde

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2} = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

este raza clasică a electronului.

Se obține

$$E_M^2 = \frac{q^4}{m^2 c^4 r^2} [E_r^2 + E_\phi^2 \sin^2 \theta_z] = \frac{r_c^2}{r^2} \frac{E^2}{2} (1 + \sin^2 \theta_z)$$

Dacă se notează intensitatea radiației incidente cu $I = (\epsilon/2) E^2$ și intensitatea radiației difuzate de către electronul liber cu $I_e = (\epsilon/2) E_M^2$, atunci

$$I_e = I \frac{r_c^2}{r^2} \frac{1 + \cos^2 \phi}{2}$$

$\phi = (\pi/2) - \theta_z$ este unghiul dintre direcția razei X incidente și a celei difuzate. Înconjurând centrul difuzant cu o sferă de rază r se calculează intensitatea totală a radiației difuzate, evaluând energia care străbate suprafața sferei

$$I_d = \int I_e dS = I \frac{r_c^2}{r^2} \int_0^\pi \frac{1 + \cos^2 \phi}{2} 2\pi r^2 \sin \phi d\phi = \frac{8\pi}{3} r_c^2 I$$

Variația relativă a intensității radiației difuzate, care se numește secțiunea eficace de difuzie coerentă de către un electron, este dată de expresia

$$\sigma_e = \frac{I}{I_0} = \frac{8\pi r_c^2}{3} = 66,6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$$

Este evident că razele X sunt împrăștiate de asemenea de către nucleul atomic, de sarcină Zq , în mod similar cum sunt împrăștiate de către un electron.

Calculul se face în mod similar ca mai sus și se obțin aceleași rezultate cu deosebirea că în expresia lui r_e se înlocuiește sarcina q a electronului cu sarcina Zq a nucleului și masa m_0 a electronului cu masa M a nucleului. Deoarece masa unui proton este de 1840 ori mai mare decât masa unui electron rezultă că în cazul împrăstierii pe nucleu r_e (care în acest caz evident nu mai reprezintă raza clasică a electronului) este de 1840 ori mai mic decât în cazul împrăstierii pe un electron și prin urmare intensitatea radiației împrăștiate de către nucleu este neglijabilă în comparație cu intensitatea radiației împrăștiate de către electron.

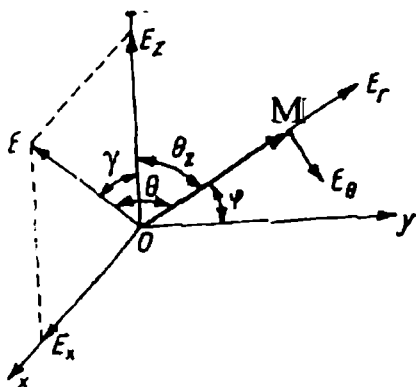


Fig. 2.5

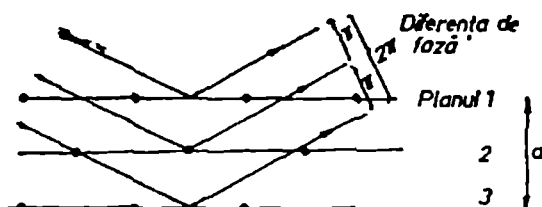


Fig. 2.6

Să considerăm acum cazul când electronul nu este liber ci este legat de atom. Asupra lui vor acționa în afara câmpului electric al radiației, forța de revenire $-m_0\omega_0^2\bar{l}$ și o forță de frecare, opusă vitezei, $-m_0\dot{\bar{l}}/\tau$, unde l este elongația. În acest caz ecuația de mișcare a electronului este

$$m_0 \frac{d^2\bar{l}}{dt^2} + \frac{m_0}{\tau} \frac{d\bar{l}}{dt} + m_0\omega_0^2\bar{l} = -q\bar{E}_0 e^{i\omega t}$$

de unde

$$\bar{l} = \frac{-q}{m_0} \frac{\bar{E}_0 e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega/\tau}$$

Se introduce raportul dintre accelerația, $d^2\bar{l}/dt^2$, a electronului legat și a electronului liber, care se numește factor de difuzie anormală

$$\eta = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_o^2) - i\omega/\tau}$$

Factorul de difuzie este un număr complex și se observă că dacă înmulțim numărătorul și numitorul cu conjugata numitorului el se divide într-o parte reală și una imaginară. $\hbar\omega_o$ este energia de legătură a electronului în atom. Atunci când $\omega \gg \omega_o$ (adică energia radiațiilor X este mult mai mare decât energia de legătură a electronului de atom), factorul de corecție η este sensibil egal cu unitatea; în acest caz electronul legat de atom difuzează radiațiile X la fel ca electronul liber. Atunci când $\omega = \omega_o + \delta$ (cu $\delta > 0$) se observă un fenomen de difuzie anormală (corelată cu partea reală a lui η) și un fenomen de absorbție (corelat cu partea imaginară a lui η , în speță de termenul de frecare $-m_o v/\tau$). Pentru cazul $\omega < \omega_o$ calculul clasic prezentat aici nu poate da rezultate ci trebuie folosit un calcul cuantic.

2.6. Factorul de structură

Așa cum la împrăștierea razelor X pe atomi se ia în considerare prin factorul atomic de împrăștiere distribuția spațială a sarcinii față de o sarcină punctiformă tot la fel la împrăștierea fasciculului de raze X pe o rețea cristalină trebuie să se ia în considerare distribuția atomilor ca centrii de împrăștiere, în spațiu, în particular în celula unitate. Ecuațiile (2.3) ale lui Laue determină toate reflexiile $\Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ posibile pentru o rețea cristalină dată. Aceste reflexii posibile au loc pe nodurile rețelei cristaline. Intensitatea radiației reflectate depinde de conținutul celulei unitate, adică de numărul, poziția și distribuția electronilor atomilor din celulă. Considerăm o rețea cu o celulă unitate compusă din s atomi a căror poziție în raport cu un nod origine al celulei este determinată de vectorii $\vec{R}_n = u_n \vec{a}_1 + v_n \vec{a}_2 + w_n \vec{a}_3$, $n = 1, 2, 3, \dots, s$. Diferența de fază ϕ_n dintre radiația împrăștiată de către atomul n din celula unitate și atomul localizat în originea celulei ($n = 1$) este

$$\phi_n = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{R}_n \cdot (\vec{n} - \vec{n}) = \frac{2\pi}{\lambda} (u_n \vec{a}_1 + v_n \vec{a}_2 + w_n \vec{a}_3) \cdot (\vec{n} - \vec{n}) = \frac{2\pi}{\lambda} (u_n g_1 \lambda + v_n g_2 \lambda + w_n g_3 \lambda) \quad (6.1)$$

$$2\pi(hu_n + kv_n + lw_n)$$

unde am considerat ecuația (2.2) cu $g_1 = h, g_2 = k, g_3 = l$. Definim factorul de structură $F(hkl)$ ca raportul dintre amplitudinea radiației împrăștiată la interferența maximă provenită de la toți atomii celulei unitate a rețelei și amplitudinea radiației împrăștiată în aceeași direcție de către un electron. Prin

urmare, însumând într-o direcție dată toate undele împrăștiate de către atomii din celula elementară cu luarea în considerare a diferenței de fază print-un factor exponențial obținem factorul de structură

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^s f_n e^{i\phi_n} = \sum_{n=1}^s f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (6.2)$$

unde f_n este factorul de împrăștiere atomic al atomului n . Dacă toți atomii cristalului sunt de același tip atunci $f_1 = f_2 = f_3 = \dots = f_n \equiv f$, și

$$F(hkl) = f \sum_{n=1}^s \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (6.2a)$$

Dacă avem o rețea cu bază este mai comod să separăm în factorul de structură contribuția rețelei Bravais de contribuția bazei. Considerăm o rețea cu celula unitate Bravais compusă din s noduri. Poziția unui nod în raport cu un nod al celulei luat ca origine este dată de vectorul $\vec{R}_n = u_n \vec{a}_1 + v_n \vec{a}_2 + w_n \vec{a}_3$, $n = 1, 2, \dots, s$. Considerăm că fiecărui nod i se atașează o bază formată din b atomi și că poziția unui atom al bazei în celula unitate este descrisă de $\vec{R}'_m = u'_m \vec{a}_1 + v'_m \vec{a}_2 + w'_m \vec{a}_3$, $m = 1, 2, \dots, b$. Atunci în relația (6.1) $\vec{R}_n$ se înlocuiește cu $\vec{R}_n + \vec{R}'_m$ astfel că factorul de structură în rețeaua cu bază este dat de expresia

$$F(hkl) = \sum_{m=1}^b f_m \exp[2\pi i(hu'_m + kv'_m + lw'_m)] \sum_{n=1}^s \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (6.3)$$

Prima sumă reprezintă factorul de structură al bazei iar cea de a doua sumă reprezintă factorul de structură al rețelei Bravais. Vom aplica această formulă la rețele cu bază (de tipul diamantului) la finele acestui paragraf.

Intensitatea radiației împrăștiate este determinată de pătratul modului factorului de structură

$$I \sim FF^* = |F|^2$$

Să considerăm pentru simplitate că toți ceilalți factori de care depinde intensitatea sunt înglobați în mărimea intensității pe care o notăm cu I , astfel că se poate scrie egalitatea

$$I = |F|^2 = \sum_n \sum_{n'} f_n f_{n'} \exp\{2\pi i[h(u_n - u_{n'}) + k(v_n - v_{n'}) + l(w_n - w_{n'})]\} \quad (6.4)$$

Dacă considerăm un ansamblu de N atomi situați în poziții oarecare în spațiu atunci scriem factorul de structură al ansamblului sub forma

$$F = \sum_{i=1}^N f_i \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_i]$$

iar intensitatea radiației împrăștiată de către ansamblu este

$$I = |F|^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}] \quad (6.5)$$

unde $\vec{k} = (2\pi/\lambda)(\vec{n}' - \vec{n})$ iar $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$; $\vec{n}$ și $\vec{n}'$ sunt versorii direcțiilor de incidență și, respectiv, de împrăștiere. Pentru a calcula intensitatea medie împrăștiată de ansamblul de N atomi, considerat rigid, când acesta poate lua toate orientările posibile în spațiu, cu egală probabilitate, trebuie să calculăm media pe suprafața sferei de rază r_{ij}

$$\langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle = \frac{1}{4\pi r_{ij}^2} \int_0^\pi e^{ikr_{ij} \cos \phi} 2\pi r_{ij}^2 \sin \phi d\phi = \frac{\sin kr_{ij}}{kr_{ij}}$$

astfel că se obține pentru intensitatea medie împrăștiată formula lui Debye

$$I = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin kr_{ij}}{kr_{ij}} \quad (6.6)$$

sumarea se face pentru i diferit de j . Revenind la relația (6.3) notăm că pentru anumite plane (hkl) factorul de structură se anulează, astfel că lipsa reflexiilor pe anumite plane ne va ajuta la determinarea structurii. Prezentăm în continuare câteva exemple.

a. Rețeaua cubică simplă. Celula unitate conține un singur atom cu coordonatele $u_1 = v_1 = w_1 = 0$ (deci este o celulă unitate primitivă), astfel că $F(000) = f$ este diferit de zero pentru orice plan (hkl). Pentru a construi rețeaua reciprocă a rețelei cubice simple, și de fapt a oricărei rețele directe, se poate

proceda în două moduri: (1) pornind de la definiția rețelei reciproce, (2) utilizând formula factorului de structură. Prezentăm inițial prima metodă. Vectorii fundamentali de translație ai rețelei cubice simple sunt: $\vec{a}_1 = a\vec{i}$, $\vec{a}_2 = a\vec{j}$, $\vec{a}_3 = a\vec{k}$, unde $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ sunt versorii în direcțiile axelor x, y, z. Volumul celulei unitate este $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a^3$. Vectorii fundamentali ai rețelei reciproce se găsesc utilizând relația

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} \vec{i}; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{j}; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{k}$$

Prin urmare rețeaua reciprocă a rețelei cubice simple este tot o rețea cubică simplă, care are constanta rețelei $2\pi/a$. Prima zonă Brillouin este mărginită de planele mediatoare pe mijlocul vectorilor $\pm\vec{b}_1, \pm\vec{b}_2, \pm\vec{b}_3$, adică planele normale la următorii șase vectori

$$\pm \frac{1}{2} \vec{b}_1 = \pm \frac{\pi}{a} \vec{i}; \quad \pm \frac{1}{2} \vec{b}_2 = \pm \frac{\pi}{a} \vec{j}; \quad \pm \frac{1}{2} \vec{b}_3 = \pm \frac{\pi}{a} \vec{k}$$

Cele șase plane mărginesc un cub de latură $2\pi/a$ și de volum $(2\pi/a)^3$, care reprezintă prima zonă Brillouin a rețelei cubice simple. Să încercăm să construim rețeaua reciprocă folosind formula factorului de structură. Am văzut că pentru rețeaua cubică simplă F este diferit de zero pentru orice valori ale indicilor h, k, l. Celula primitivă a rețelei cubice simple este un cub cu mărginit de planele $\{100\}$. Reflexiile pe aceste plane dau în spațiul reciproc noduri de tipul 100 (fiecare reflexie pe röntgenogramă corespunde unui vector în spațiul reciproc). Aceste noduri determină celula primitivă a rețelei reciproce care este un cub cu constanta rețelei $2\pi/a$. Prima zonă Brillouin se construiește așa cum am descris mai sus. Pentru construcția rețelei reciproce se au în vedere următoarele: (1) originea axelor de coordonate în rețeaua reciprocă coincide cu originea axelor de coordonate în rețeaua directă; (2) nodurile rețelei reciproce sunt așezate la distanța $1/d_{hkl}$ în direcție perpendiculară pe planele (hkl) în rețeaua cristalină și sunt dispuse periodic; (3) vectorii rețelei reciproce $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ sunt perpendiculari pe planele rețelei directe determinate de $(\vec{a}_2 \vec{a}_3), (\vec{a}_3 \vec{a}_1)$ și respectiv, $(\vec{a}_1 \vec{a}_2)$.

b. Rețeaua cubică cu volum centrat (CVC). Celula unitate conține doi atomi: unul situat în centrul cubului și celălalt alcătuit din suma celor opt optimi de atom ce revin colțurilor cubului celulei și situate echivalent în nodul de origine.

Coordonatele acestor doi atomi sunt: $1/21/21/2$ și 000 . Pentru unul dintre atomi $u_1 = v_1 = w_1 = 0$ iar pentru celălalt $u_2 = v_2 = w_2 = 1/2$, astfel că

$$F = \sum_{n=1}^2 f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] = f_1 + f_2 \exp\left[2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)\right] \quad (6.7)$$

Dacă atomii din celula unitate sunt identici, $f_1 = f_2 = f$ și

$$F = f \{1 + \exp[\pi i(h + k + l)]\} \quad (6.7a)$$

Dacă $h + k + l$ unde (hkl) este planul pe care are loc reflexia este număr par, $h + k + l = 2n$, atunci $\exp[\pi i(h+k+l)] = \exp[2\pi in] = 1$ și $F = 2f$. Dacă $h + k + l = 2n + 1$, adică este număr impar, atunci $\exp[\pi i(h + k + l)] = \exp[\pi i(2n+1)] = -1$ și $F = 0$. Pe planele $\{hkl\}$ pentru care suma indicilor Miller este număr par, factorul de structură are valoarea maximă, intensitatea radiației reflectate va fi maximă, adică reflexiile sunt permise. Pe planele $\{hkl\}$ pentru care suma indicilor este număr impar factorul de structură are valoarea zero, deci reflexiile sunt interzise și se spune că avem extincție. De exemplu sodiul metalic are structură CVC. Deci spectrul de difracție nu va conține linii provenite din reflexia de pe planele (100) , (300) , (111) , sau (221) dar va conține linii corespunzătoare reflexilor de pe planele (200) , (110) și (222) etc. Să considerăm planele $\{100\}$. În rețeaua cubică simplă razele reflectate pe aceste plane nu se anulează ci se adună. Fie cele două fețe (100) ale cubului unitate planele 1 și 3 din Fig. 2.6. Radiațiile reflectate de cele două plane sunt defazate cu 2π și deci se adună. În celula CVC apare un plan intermediar între cele două plane (la distanța $a/2$) care are aceeași putere de împrăștiere ca și celelalte plane fiind situat la mijloc între ele (planul 2 pe figură). El dă o reflexivă defazată cu π față de primul plan, anihilând contribuția acestui plan. Această anihilare între planele (100) succesive apare în rețeaua CVC cu atomi identici. În rețeaua CVC cu atomi diferiți, de tip AB, această anihilare nu se produce. Dacă atomul A are poziția 000 iar atomul b are poziția $1/21/21/2$ se obține

$$F = f_A + f_B \exp[\pi i(h+k+l)]$$

Pentru $h + k + l =$ număr par, $F = f_A + f_B$, și deci aceste plane dau linii intense iar pentru $h + k + l =$ număr impar, $F = f_A - f_B$ și deci aceste plane dau linii mai slabe. Pentru CsCl, Cs^+ are 54 electroni, $f_{\text{Cs}^+} \approx Z_{\text{Cs}} = 54$, iar Cl^- are 18 electroni, $f_{\text{Cl}^-} \approx Z_{\text{Cl}} = 18$, și se obține

$$\begin{aligned} F_{\max} &\approx Z_{\text{Cs}^+} + Z_{\text{Cl}^-} = 72 \\ F_{\min} &\approx Z_{\text{Cs}^+} - Z_{\text{Cl}^-} = 36 \end{aligned}$$

Pentru a construi rețeaua reciprocă a rețelei CVC se poate de asemenea proceda în două moduri: pornind de la definiția rețelei reciproce sau pornind de la factorul de structură. Ne ocupăm inițial de construcția rețelei reciproce pornind de la definiție. Vectorii fundamentali de translație ai celei unitate primitive ai rețelei directe cvc așa cum se reprezintă în Fig. 1.29 sunt

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= (a/2) (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \\ \vec{a}_2 &= (a/2) (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 &= (a/2) (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})\end{aligned}\quad (6.8)$$

unde a este latura cubului elementar iar $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ sunt versorii ortogonali paraleli cu muchiile cubului. Volumul celulei primitive este

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| = \frac{1}{2} a^3$$

Folosind relațiile de definiție ale vectorilor de translație ai rețelei reciproce (cap. I) se obțin următorii vectori de translație ai rețelei reciproce a rețelei cvc

$$\vec{b}_1 = (2\pi/a)(\vec{i} + \vec{j}); \quad \vec{b}_2 = (2\pi/a)(\vec{j} + \vec{k}); \quad \vec{b}_3 = (2\pi/a)(\vec{i} + \vec{k}) \quad (6.9)$$

Observăm prin comparație cu figura 1.30 că aceștia sunt vectorii de translație fundamentali ai unei rețele primitive cfc. Prin urmare, rețeaua reciprocă a unei rețele cvc este o rețea cfc. Vectorul de translație al rețelei reciproce se scrie

$$\vec{K}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right) [(h+l)\vec{i} + (h+k)\vec{j} + (k+l)\vec{k}]$$

unde h, k, l sunt numere întregi. Cei mai scurți vectori $\vec{K}_{hkl}$ sunt următorii 12 vectori

$$(2\pi/a)(\pm\vec{i} \pm \vec{j}), \quad (2\pi/a)(\pm\vec{j} \pm \vec{k}), \quad (2\pi/a)(\pm\vec{i} \pm \vec{k}) \quad (6.10)$$

unde semnele pot fi alese independente unul de altul. Celula primitivă a rețelei reciproce poate fi aleasă ca fiind paralelipipedul descris de $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ definiți de (6.9). Volumul celulei unitate primitive a rețelei reciproce este $|\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3| = 2(2\pi/a)^3$. Celula unitate primitivă conține un nod al rețelei reciproce deoarece

fiecare din cele opt noduri situate în vârfuri participă la opt paralelipipede, astfel încât un paralelipiped conține o optime din fiecare din cele opt noduri situate în vârfuri. Un alt mod de a alege celula unitate primitivă în rețeaua reciprocă este construcția celei Wigner–Seitz în spațiul reciproc. Ea conține un singur nod cristalin, care este situat în centrul celei. Celula Wigner–Seitz în spațiul reciproc reprezintă prima zonă Brillouin. Această zonă este formată din plane mediatoare pe cei 12 vectori dați de ec. (6.10). Poliedrul astfel format este un dodecaedru rombic (cu 12 fețe) așa cum se reprezintă în Fig. 2.7; el are același volum cu celula unitate paralelipipedică.

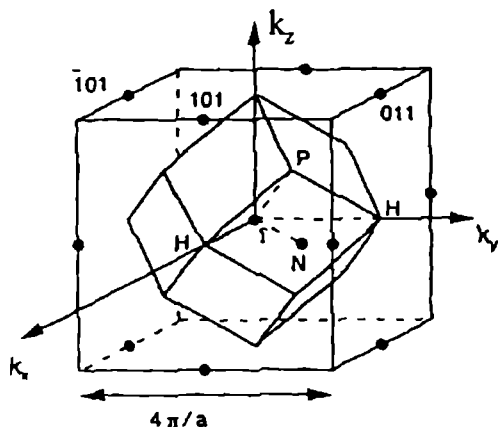


Fig. 2.7

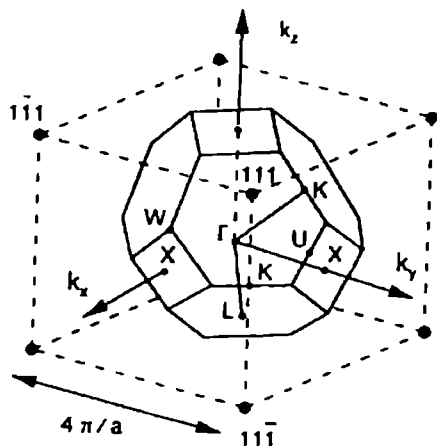


Fig. 2.8

Vectorii duși din origine până la centrul fiecărei fețe sunt jumătățile vectorilor (6.10)

$$(\pi/a)(\pm \vec{i} \pm \vec{j}); \quad (\pi/a)(\pm \vec{j} \pm \vec{k}); \quad (\pi/a)(\pm \vec{i} \pm \vec{k})$$

deoarece semnele se pot alege independent se obțin 12 vectori. Să încercăm acum să construim rețeaua reciprocă pornind de la formula factorului de structură (6.7a). Pentru rețeaua directă cvc factorul de structură $F(hkl)$ dat de expresia (6.7a) are valoare maximă pentru $h + k + l = \text{număr par}$. Prin urmare din rețeaua reciprocă excludem punctele de tipul 100, 111, 210 etc. corespunzătoare reflexiilor de pe planele de tipul (100), (111), (210) etc. ale rețelei directe. Vor da maxime în spectrul de difracție reflexiile de pe planele de tipul (110), (200) etc. În Fig. 2.7 se reprezintă în spațiul reciproc un cub cu latura $2.2\pi/a$ pe care sunt reprezentate nodurile de tip 110 corespunzătoare reflexiilor de pe planele de tip (110) ale rețelei directe. Vectorii trasați până în punctele 110, 101 și 011 definesc celula unitate primitivă a rețelei reciproce (care sunt dați se expresiile (6.9)) și definesc o celulă cfc. Zona Brillouin (care este celula primitivă Wigner–Seitz) se

construiește trasând planele mediatoare pe dreptele duse din centrul cubului, notat cu $\Gamma(000)$ și cele 12 puncte de tipul 110. Prima zonă Brillouin este un dodecaedru. Acesta este mărginit de planele care trec prin punctele N de coordonate $\pi/a, \pi/a, 0$. Există 12 asemenea plane și, corespunzător 12 puncte N. Aceste 12 puncte sunt echivalente în perechi; de exemplu punctul $\pi/a, \pi/a, 0$ este echivalent cu punctul $-\pi/a, -\pi/a, 0$. Există 6 puncte N neechivalente. Centrul zonei Brillouin se notează cu Γ . Axele orientate în direcțiile [100], [111] și [110] se notează cu Δ , Λ și, respective Σ . Punctele principale de simetrie ale zonei sunt Γ , H, P și N. Ultimele trei puncte sunt date de intersecțiile axelor Δ , Λ și, respective Σ cu fețele zonei. Prin punctele H trec de asemenea planele mediatoare pe segmentele duse din Γ până în nodurile de tip 200 ale rețelei reciproce corespunzătoare reflexiilor pe planele (200) ale rețelei directe. Aceste plane determină cea de a doua zonă Brillouin care este cubul reprezentat în Fig. 2.7 de latură $4\pi/a$. Există șase puncte echivalente de tip H, de coordonate de tip $2\pi/a, 0, 0$. Punctele P, de coordonate de tip $\pi/a, \pi/a, \pi/a$, sunt în număr de 8 și se găsesc la semidistanța dintre Γ și nodurile 111, care nu aparțin rețelei reciproce. Următoarele 4 puncte P sunt echivalente: $(2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$, $(2\pi/a)$, $(2\pi/a)(-1/2, -1/2, 1/2)$, $(2\pi/a)(-1/2, 1/2, -1/2)$, $(2\pi/a)(1/2, -1/2, -1/2)$. De asemenea, următoarele patru puncte P sunt echivalente: $(2\pi/a)(-1/2, -1/2, -1/2)$, $(2\pi/a)(-1/2, 1/2, 1/2)$, $(2\pi/a)(1/2, -1/2, 1/2)$, $(2\pi/a)(1/2, 1/2, -1/2)$. Punctele P din primul grup nu sunt echivalente cu punctele P din cel de al doilea grup.

c. Rețeaua cubică cu fețe centrate. Celula unitate conține patru atomi situați în pozițiile: $0\ 0\ 0$, $0\ 1/2\ 1/2$, $1/2\ 0\ 1/2$, $1/2\ 1/2\ 0$. Dacă toți atomii sunt identici atunci factorul de structură este dat de expresia

$$F = f \{1 + \exp[i\pi(k+l)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(h+k)]\} \quad (6.11)$$

Dacă toți h, k, l sunt pari sau impari, rezultă $F = 4f$. Deci acele plane care satisfac condiția de paritate sau imparitate a tuturor indicilor vor da reflexii de intensitate maximă. Aceste plane $\{hkl\}$ satisfac condiția

$$h^2 + k^2 + l^2 = 3, 4, \dots, 8, \dots, 11, 12, \dots, 16, \dots, 19, 20, \dots, 24, \dots$$

grupe două-unu, două-unu etc. Liniile pe difractogramă vor apărea două împreună (apropiate) apoi una (la distanță mai mare de grupurile de câte două). Dacă numai unul din indici diferă prin paritate de ceilalți doi, se obține $F = 0$, adică reflexiile de pe aceste plane sunt interzise (extincție). În cazul rețelei cfc cu atomi diferiți, de tip AB, în care toți atomii A sunt situați în vârfurile cubului și toți atomii B, pe fețele cubului, se obține pentru factorul de structură expresia

$$F = f_A + f_B \{ \exp[\pi i(h+k)] + \exp[\pi i(h+l)] + \exp[\pi i(k+l)] \}$$

Dacă indicii h, k, l sunt toți pari sau toți impari, adică

$$h^2 + k^2 + l^2 = 3, 4, \dots, 8, \dots, 11, 12, \dots, 16, \dots$$

se obține $F = f_A + 3f_B$. Dacă unul din indicii h, k, l diferă ca paritate de ceilalți doi, adică

$$h^2 + k^2 + l^2 = 1, 2, \dots, 5, 6, \dots, 9, 10, \dots$$

$F = f_A - f_B$ și se obțin grupe de câte două linii slabe. În cele ce urmează vom construi rețeaua reciprocă a rețelei directe cfc mai întâi pornind de la definiția rețelei reciproce și ulterior pornind de la definiția factorului de structură. Vectorii fundamentali de translație ai celulei unitate primitive cfc, așa după cum se arată în Fig. 1.30, sunt

$$\vec{a}_1 = (a/2)(\vec{i} + \vec{j}); \quad \vec{a}_2 = (a/2)(\vec{j} + \vec{k}); \quad \vec{a}_3 = (a/2)(\vec{k} + \vec{i}) \quad (6.12)$$

Volumul celulei primitive este

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| = \frac{1}{4} a^3$$

Utilizând definițiile vectorilor rețelei reciproce (cap. I) se obțin pentru vectorii celulei unitate primitive ai rețelei reciproce a rețelei cfc expresiile

$$\vec{b}_1 = (2\pi/a)(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

$$\vec{b}_2 = (2\pi/a)(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_3 = (2\pi/a)(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

Aceștia sunt vectorii fundamentali de translație ai celulei primitive a unei rețele cvc. Prin urmare, rețeaua reciprocă a rețelei cfc este o rețea cvc. Volumul celulei unitate primitive al rețelei reciproce este $|\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3| = 4 (2\pi/a)^3$. Vectorii rețelei reciproce sunt

$$\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = (2\pi/a) [(h-k+l)\vec{i} + (h+k-l)\vec{j} + (-h+k+l)\vec{k}]$$

unde h, k, l sunt numere întregi arbitrare. Cei mai scurți vectori $\vec{K}$ diferiți de zero sunt următorii opt vectori

$$(2\pi/a)(\pm \vec{i} \pm \vec{j} \pm \vec{k}) \quad (6.13)$$

Frontierele unei celule unitate primitive din rețeaua reciprocă pot fi determinate de obicei de opt plane mediatoare pe acești vectori. Însă vârfurile octaedrului astfel format sunt tăiate de de planele mediaoare ale altor șase vectori ai rețelei reciproce

$$(2\pi/a)(\pm 2\vec{i}), \quad (2\pi/a)(\pm 2\vec{j}), \quad (2\pi/a)(\pm 2\vec{k})$$

Celula unitate primitivă fiind volumul minim mărginit în jurul originii, este octaedrul trunchiat din Fig. 2.8. Aceasta este prima zonă Brillouin a rețelei cristaline cfc. Să încercăm acum să construim rețeaua reciprocă pornind de la definiția factorului de structură F (6.11). Am văzut că dau contribuție la reflexie numai planele (hkl) în care indicii h, k și l au aceeași paritate: 111, 200 etc. Nodurile de tip 111 din spațiul reciproc corespundătoare reflexiilor pe planele $\{111\}$ ale rețelei directe determină cubul din spațiul reciproc reprezentat în Fig. 2.8. Intersecțiile celor opt plane mediatoare duse pe segmentele de dreaptă cuprinse între originea Γ și cele opt noduri de tip 111 conduc la formarea a opt hexagoane regulate cu centrele în punctele de tip L deoarece aceste plane sunt trunchiate de către șase plane mediatoare duse pe segmentele de dreaptă cuprinse între Γ și nodurile de tip 200 care conduc la formarea unor pătrate centrate în punctele de tip X. Acest octaedru trunchiat constituie prima zonă Brillouin a rețelei cubice cu fețe centrate. Punctul L de coordonate $(2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$ este echivalent cu punctual L de coordonate $(2\pi/a)(-1/2, -1/2, -1/2)$ dar nu cu altele. Cele opt puncte L sunt echivalente două câte două dar nu cu altele, astfel că se afirmă că există patru puncte L neechivalente. Punctul X de coordonate $(2\pi/a)(2, 0, 0)$ este echivalent cu punctual X de coordonate $(2\pi/a)(-2, 0, 0)$ etc. Există trei puncte X neechivalente. Există 24 puncte W situate în colțurile zonei Brillouin care au coordonatele de tipul $(2\pi/a)(1, 1/2, 0)$, care sunt echivalente în grupuri de câte patru. De exemplu următoarele puncte $(2\pi/a)(1, 1/2, 0)$, $(2\pi/a)(-1, 1/2, 0)$, $(2\pi/a)(0, -1/2, 1)$, $(2\pi/a)(0, -1/2, -1)$ sunt echivalente. Există șase puncte W neechivalente. Fiecare din cele 12 puncte K de coordonate de tipul $(2\pi/a)(3/4, 3/4, 0)$ este echivalent cu două din cele 24 puncte U de coordonate de tipul $(2\pi/a)(-1/4, -1/4, 1)$, $(2\pi/a)(-1/4, -1/4, -1)$. Rețeaua diamantului are aceeași zonă Brillouin ca rețeaua cubică cu fețe centrate. În Fig. 2.9 se reprezintă schema dispunerii liniilor de difracție pentru cele trei tipuri de rețele cubice: A-cs, B-cvc, C-cfc.

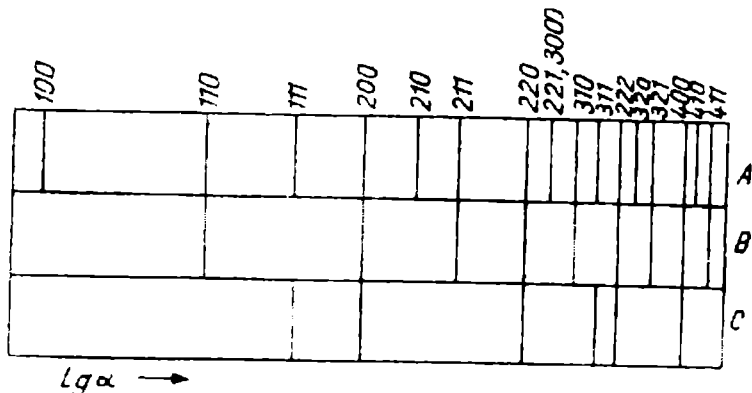


Fig. 2.9

d. Factorul de structură al $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. Rețeaua GaAs ca și a AlAs este o rețea cubică cu fețe centrate cu bază, în care baza ce se atașează fiecărui nod este formată din doi atomi, un atom de As situat în 000 și un atom de Ga (sau Al) situat în $1/4 \ 1/4 \ 1/4$. Aceasta este rețeaua blendei de zinc (ZnS) studiată în capitolul I care constă din două rețele cfc deplasate între ele cu un sfert din diagonală spațială: atomii de Zn sunt plasați pe o rețea cfc iar atomii de S sunt plasați pe cealaltă rețea cfc. În rețeaua GaAs atomii de Zn sunt înlocuiți cu atomii de As iar atomii de S sunt înlocuiți cu atomii de Ga. În rețeaua AlAs atomii de Zn sunt înlocuiți cu atomii de As iar atomii de S sunt înlocuiți cu atomii de Al. Coordonatele atomilor de As sunt $(u_n v_n w_n) = (000), (0 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 0 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ 0)$ iar coordonatele atomilor de Ga (Al) sunt $(1/4 \ 1/4 \ 1/4), (1/4 \ 3/4 \ 3/4), (3/4 \ 1/4 \ 3/4), (3/4 \ 3/4 \ 1/4)$. Există 4 molecule de GaAs (sau AlAs) pe celula unitate. Structura de tip ZnS nu are simetrie de inversiune. Structura de tipul diamantului este la fel cu cea a ZnS cu deosebirea că pe cele două rețele cfc avem același tip de atomi. Structura de tipul diamantului posedă un centru de inversiune situat în mijlocul fiecărei linii care unește atomii cei mai apropiați. Cele două rețele, de GaAs și AlAs, au aproximativ aceeași celulă unitate (aceeași constantă a rețelei), astfel că pornind de la GaAs este posibil să substituim progresiv atomii de Ga cu atomii de Al. Pe locurile ocupate inițial de Ga această substituție are loc în mod aleatoriu astfel încât compusul ternar poate fi descris ca având o rețea cristalină care în pozițiile $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ conține x atomi de Al și $(1 - x)$ atomi de Ga ($0 \leq x \leq 1$). Având în vedere formula (6.2) pentru GaAs cu valorile de mai sus ale lui u_n, v_n, w_n se obține următoarea expresie a factorului de structură pentru o rețea cfc cu bază

$$F(h, k, l) = \left(f_{As} + f_{Ga} \exp \left[i \frac{\pi}{2} (h + k + l) \right] \right) \sum_n \exp [i 2\pi (h u_n + k v_n + l w_n)]$$

Această relație poate fi obținută și direct din relația (6.3) pentru o rețea cu bază unde termenul $\sum_n$ reprezintă contribuția rețelei Bravais cfc cu $u_n, v_n, w_n = (000), (1/2 \ 1/2 \ 0), (0 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 0 \ 1/2)$, iar termenul cuprins între paranteze, din fața semnului sumă, reprezintă contribuția bazei formată dintr-un atom de As situat în poziția $u'_m, v'_m, w'_m = (000)$ și un atom de Ga situat în poziția $u'_m, v'_m, w'_m = (1/4 \ 1/4 \ 1/4)$. Reflexiile pentru care h, k, l nu au aceeași paritate sunt interzise (termenul de sub semnul sumă se anulează). Dacă considerăm că $f_z \approx Z$, atunci $f_{As} \approx 33, f_{Ga} \approx 31, f_{Al} \approx 13$. În Tabela 2.2 sunt prezentate valorile factorului de structură F pentru GaAs și AlAs, în cazul reflexiei pe anumite plane cristaline

Tabela 2.2

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
$F(hkl)$	$f_{As} + if_{Ga}$	$f_{As} - f_{Ga}$	$f_{As} + f_{Ga}$	$f_{As} - if_{Ga}$	$f_{As} - f_{Ga}$
GaAs	$33 + i \ 31$	2	64	$33 - i \ 31$	2
AlAs	$33 + i \ 13$	20	46	$33 - i \ 13$	20

Evident că în cazul AlAs, f_{Ga} se înlocuiește cu f_{Al} . Când atomii sunt identici (structura diamantului), ca în cazul Si, Ge etc., termenul din factorul de structură care reprezintă contribuția bazei este egal cu zero pentru $h + k + l = 2 + 4n$. Astfel reflexiile pe planele de tipul (200), (222) etc., sunt interzise. Factorul de structură al compusului $Ga_{1-x}Al_xAs$ este dat de expresia

$$F(hkl) = \left(f_{As} + [(1-x)f_{Ga} + xf_{Al}] \exp \left[i \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right] \right) \sum_j \exp [i 2\pi (hu_j + kv_j + lw_j)]$$

Când x variază de la 0 la 1, factorul de structură $F(200)$ variază de la valoarea 2, a GaAs, la valoarea 20, a AlAs. Astfel din măsurarea intensității radiației reflectate se poate determina x și deci se poate stabili compoziția compusului ternar.

e. Rețeaua hexagonal-compactă. Celula unitate conține doi atomi situați în pozițiile 000 și $1/3 \ 2/3 \ 1/2$, dacă folosim notația cu trei indici. Se obține pentru factorul de structură expresia

$$F = f \left\{ 1 + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right] \right\}$$

Nu participă la reflexii planele pentru care l este impar iar $h + 2k = 3n$. Dacă se ia originea în centrul de simetrie, atunci coordonatele atomilor vor fi $1/3, 2/3, 1/4$ și $2/3, 1/3, 3/4$ sau $\pm (1/3, 2/3, 1/4)$. În acest caz

$$F = f \left\{ \exp \left[2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{4} \right) \right] + \exp \left[-2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{4} \right) \right] \right\} = 2f \cos \left[\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{4} \right]$$

Dacă $h + 2k = 3n$ și l este impar, $F = 0$. Dacă $h + 2k = 3n$ și l este par, $F = \sqrt{2} f$. Dacă $h + 2k = 3n + 1$ sau $3n + 2$ și l este impar, $F = \sqrt{3} f$. Dacă $h + k = 3n + 1$ sau $3n + 2$ și l este par, $F = \pm f$. Rezultă că pentru anumite plane (hkl) vor apărea reflexii premise, de diferite intensități iar pentru altele reflexiile vor fi interzise (extincții).

2.7. Construcția sferei Ewald și factorul de structură pentru un șir reticular

Pentru înțelegerea fenomenului de difracție într-o rețea cristalină este necesar să examinăm mai întâi fenomenul de difracție într-un șir reticular. Pentru simplificare vom face următoarele aproximații: (1) cristalul are structură ideală și se neglijează oscilațiile termice, (2) razele incidente pe cristal sunt perfect paralele și nu sunt absorbite de către cristal, (3) nu are loc interacțiunea undelor difractate cu undele incidente, (4) se neglijează interacțiunea undelor secundare cu atomii care se găsesc în drumul lor. În acest paragraf vom discuta construcția sferei Ewald și factorul de structură pentru un șir reticular de atomi, iar difracția razelor X o vom discuta în paragraful următor. Să considerăm un șir reticular format din două sorturi diferite de atomi cu numărul de electroni Z_1 și, respectiv Z_2 , aflați la distanța a unul de altul (Fig. 2.10 a).

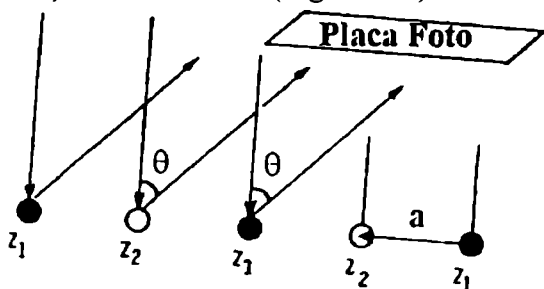


Fig.2.10 a

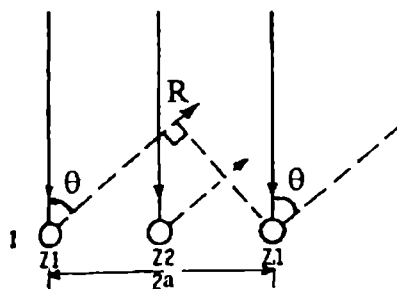


Fig. 2.10b

Un fascicul de raze X de lungime de undă λ cade normal pe șirul de atomi iar razele reflectate sunt detectate cu ajutorul unei plăci fotografice fixată

perpendicular pe fasciculul incident. Interferența razelor reflectate va da maxime atunci când $IR = h\lambda$ (Fig. 2.10b) adică $2a \sin \theta = h\lambda$ (notăm că coincidența cu formula lui Bragg este accidentală), unde h este un număr întreg. Notăm cu $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ unghiurile de reflexie la care apare maximul în interferență, corespunzătoare lui $h = 1, 2, 3, \dots$. Pentru $\lambda = a/2$ și $h = 1$ se obține $\theta_1 = \arcsin(\lambda/2a) = 14,5^\circ$. Factorul de structură este dat de expresia (6.3) care pentru rețeaua liniară se scrie

$$F(h) = \sum_n f_n \exp(2\pi i h u_n) \quad (7.1)$$

Șirul reticular considerat are constanta rețelei $2a$ și 2 atomi pe celula unitate situați în pozițiile $u_1 = 0, u_2 = 1/2$. Prin urmare, factorul de structură al acestui șir reticular este

$$F = f_1 + f_2 e^{ih\pi}$$

Pentru $h = 1$ și în general $h = 2n + 1$, număr impar, se obține $F \approx Z_1 - Z_2$, dacă luăm factorul de formă aproximativ egal cu numărul de electroni Z ai atomului. Pentru $h = 2$ se obține $\theta_2 = 30^\circ$, $F \approx Z_1 + Z_2$, pentru $h = 3$ se obține $\theta_3 = 48^\circ 20'$, $F \approx Z_1 - Z_2$, pentru $h = 4$ se obține $\theta_4 = 90^\circ$, $F \approx Z_1 + Z_2$. Pentru a construi sfera Ewald definim vectorul de undă al razei incidente, $k_0 = 2\pi/\lambda = 4\pi/a$, și poziția centrului C al sferei de rază k_0 , în spațiul reciproc. Nodurile din spațiul reciproc al rețelei din spațiul direct cu 3 dimensiuni se reduc la plane în spațiul reciproc al rețelei din spațiul direct cu o singură dimensiune (șirul reticular de atomi). Aceste plane sunt caracterizate de vectorul de translație $\vec{T} = h\vec{b}_1$, unde $\vec{b}_1 = (2\pi/a_1) \vec{i}$. Acest lucru se poate arăta pe baza definițiilor vectorilor rețelei reciproce $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ în funcție de vectorii rețelei directe $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ din capitolul I. Se observă că atunci când $\vec{a}_2$ și $\vec{a}_3$ tind la infinit, $\vec{b}_2$ și $\vec{b}_3$ tind la zero și nodurile rețelei reciproce se "strâng" în plane perpendiculare pe $\vec{b}_1$. În cazul nostru $a_1 = 2a$ și $b_1 = \pi/a$. Sfera Ewald astfel construită este reprezentată în Fig. 2.11a. Se observă că deoarece spațiul reciproc este format din plane, intersecția sferei Ewald cu aceste plane are loc obligatoriu (pentru $\lambda < 2a$) și condițiile de difracție sunt întotdeauna îndeplinite. De asemenea, se observă existența reflexiilor simetrice (notate pe figură cu minus deasupra indicilor 1, 2, 3) precum și difracția prin transmisie (când $\vec{k}$ este dirijat în jos). Intersecțiile sferei Ewald cu planele rețelei reciproce sunt cercuri. Vectorii $\vec{k}$ cu originea în C ale căror

extremități descriu aceste circumferințe satisfac condiția Bragg: $\vec{k} - \vec{k}_o = \vec{K}_g$, unde $\vec{K}_g$ este un vector al rețelei reciproce. Vectorii $\vec{k}$ sunt orientați după direcția razelor reflectate și descriu o serie de conuri coaxiale de diverse ordine în funcție de valoarea lui h ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$), așa cum se reprezintă în Fig. 2.12.

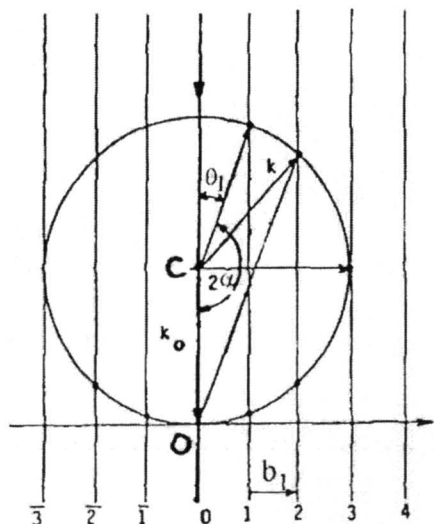


Fig. 2.11

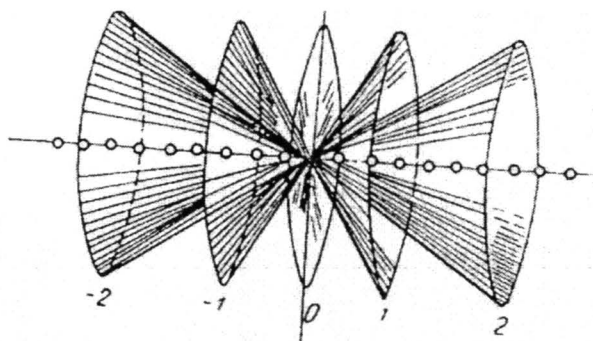


Fig. 2.12

Pe un plan paralel cu șirul reticular figurile de interferență sunt linii curbe (Fig. 2.13a).

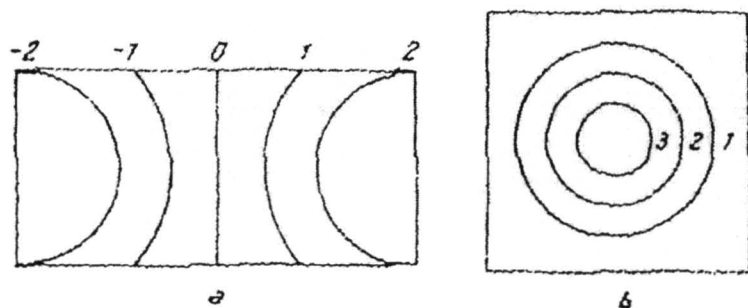


Fig. 2.13

Intensitatea liniilor pare ($h = \pm 2$) este superioară intensității liniilor impare ($h = \pm 1$). De remarcat faptul că pentru reflexia speculară, corespunzătoare lui $h = 0$, apare pe Fig. 2.13a o dreaptă. Pe un plan perpendicular pe șirul reticular figurile de difracție sunt cercuri concentrice (Fig. 2.13b); aceasta este diagrama care se observă pe o placă fotografică poziționată perpendicular pe firul reticular. În cazul

când toți atomii sunt identici, $Z_1 = Z_2 = Z$, rețeaua directă are constanta a (și nu $2a$). Planele rețelei reciproce sunt echidistante la $2\pi/a$ (și nu la π/a) iar pe clișeu de difracție apar numai liniile curbe cu $h = 2$, $h = -2$ și dreapta corespunzătoare lui $h = 0$. Să considerăm acum un șir reticular cu baza formată din trei atomi, un atom de sort A situat în $u_1 = 0$ și doi atomi de sort B situați în $u_2 = 1/3$ și, respective $u_3 = 2/3$. Factorul de structură are valoarea

$$F(h) = f_A + f_B e^{i2\pi h/3} + f_B e^{i4\pi h/3} = f_A + f_B e^{i2\pi h/3} + f_B e^{-i2\pi h/3} = f_A + 2f_B \cos(2\pi h/3)$$

Pentru reflexiile cu $h = 3n$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) se obține $F(h) = f_A + 2f_B$ iar pentru celelalte reflexii (cu h diferit de $3n$) se obține $F = f_A - f_B$. În spațiul reciproc, Fig. 2.14, planele corespunzătoare reflexiilor intense ($h = 3n$) sunt trasate cu linie plină iar planele corespunzătoare reflexiilor slabe (h diferit de $3n$) sunt trasate cu linie întreruptă.

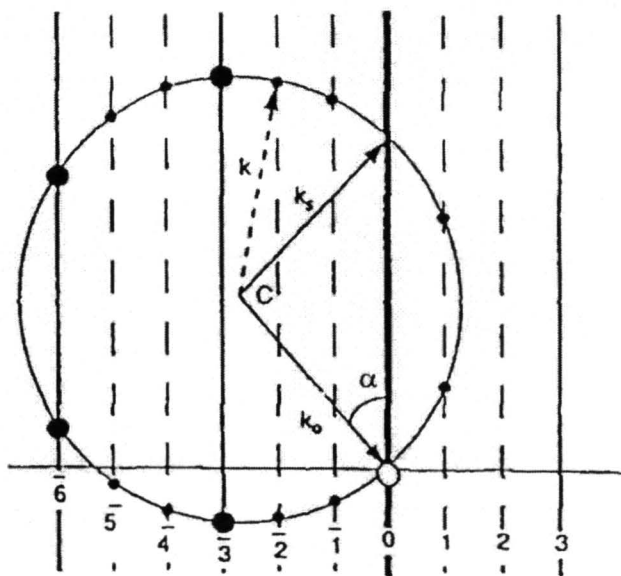


Fig. 2.14

Să considerăm că fasciculul incident de raze X cu $\lambda = a/4$ (a este constanta rețelei) cade pe acest șir reticular sub un unghi de incidență de $\alpha = 45^\circ$. Notăm cu $\vec{k}_0$ vectorul de undă al radiației incidente și construim sfera Ewald cu această rază așa cum se reprezintă în Fig. 2.14; de fapt construim cercul din sfera Ewald corespunzător planului de incidență a radiației. Notăm cu $\vec{k}$ vectorul de undă al

radiației reflectate. Vectorul $\vec{k}$ are vârful pe sferă; sunt notate cu puncte mici vârfulurile vectorilor difuzați ce dau maxime slabe de interferență și cu puncte de dimensiuni mai mari vârfulurile vectorilor difuzați ce dau maxime intense de interferență, conform cu valoarea factorului de structură precizată mai înainte. Vectorii $\vec{k}$ ale căror vârfuluri se află pe planul reciproc ce trece prin punctual de origine (0) corespund în spațiul direct la o diferență de drum nulă între undele difuzate de către diferiți atomi din șir. Maxime de interferență se obțin chiar dacă atomii din șirul reticular sunt distribuiți aleatoriu și nu periodic. În planul de incidență fasciculul difuzat este simetric față de fasciculul incident. Această reflexie (care are loc pe planul cu $h = 0$) se numește reflexie speculară. Dacă vectorii $\vec{k}$ difuzați sunt orientați în sus are loc difracția prin reflexie iar dacă sunt orientați în jos are loc difracția prin transmisie..

Să considerăm acum un șir reticular în care baza este formată din doi atomi identici, situați unul față de altul la distanța $a_1/4$, unde a_1 este constanta rețelei (Fig. 2.15).

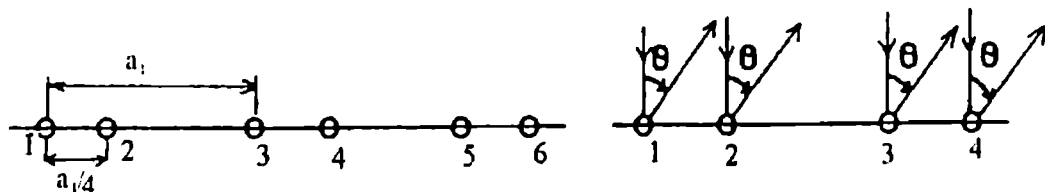


Fig. 2.15

Vectorul fundamental al rețelei este $\vec{a}_1$ iar celula unitate conține 2 atomi: unul situat în $u_1 = 0$, iar celălalt situat în $u_2 = 1/2$. Presupunem că pe șirul reticular cad raze X monocromatice de lungime de undă λ , la incidență normală așa cum se reprezintă pe Fig. 2.15. Factorul de structură este dat de expresia

$$F = \sum_n f_n e^{i2\pi h u_n} = f + f \exp\left(i \frac{\pi}{2} h\right)$$

unde am considerat aceeași valoare a lui f , atomii fiind identici. Pentru $h = 4n$, se obține $F(h) = 2f$ și $I = |F|^2 = 4f^2$, pentru $h = 2(2n + 1)$, se obține $F(h) = 0$, și $I = 0$, pentru $h = 2n + 1$, $F(h) = f(1 \pm i)$ și $I = 2f^2$. Diferența de drum dintre razele difuzate de către două noduri succesive ale rețelei este $\delta_r = a_1 \sin \theta$. Condiția de difracție cere ca $\delta_r = a_1 \sin \theta = h\lambda$ (a nu se face eroarea de a se confunda cu relația Bragg $2d \sin \theta = h\lambda$, corelată cu difracția pe două plane paralele situate la distanța d). Unghiul de difracție pe rețea se găsește din expresia $\theta = \arcsin(h\lambda/a_1)$. În

Tabela 1.1 se prezintă rezultatele numerice pentru θ și I/I_a (unde I_a este intensitatea radiației difractată de către un singur atom) pentru diverse valori ale lui h și $\lambda = 0,05 \text{ nm}$ iar $a_1 = 0,4 \text{ nm}$.

Tabela 1.1

H	1	2	3	4	5	6	7	8
$\sin \theta =$								
$= n\lambda/a_1$	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875	1
θ	7°10'	14°30'	22°	30°	38°40'	48°30'	61°	90°
I/I_a	2	0	2	4	2	0	2	4

2.8. Intensitatea radiației difuzate de către un șir reticular de lungime finită

Să considerăm șirul reticular reprezentat în Fig. 2.15 în care baza este formată din doi atomi identici situați la o distanță egală cu $a_1/4$ unde a_1 este constanta rețelei cristaline liniare. Numărul bazelor (o bază conține 2 atomi) este egal cu N , pe care-l considerăm număr finit. Celula unitate conține doi atomi. Diferența de drum dintre razele difuzate de către două noduri succesive ale rețelei (numim asemenea noduri două noduri situate la distanța a_1) este $\delta_r = a_1 \sin \theta$. Diferența de drum dintre razele difuzate de către cei doi atomi ai bazei (aflați la distanța $a/4$) este $\delta_b = (a/4) \sin \theta$. Neglijăm, așa cum am procedat și până acum, dependența amplitudinii radiației difuzate de variația cu θ a factorului de polarizare, a factorului Lorentz și a factorului de formă atomic. Astfel vom trata problema razelor difuzate ca în optica clasică: compunerea a N unde de aceeași amplitudine. Luăm originea fazei la atomul inițial (poziția 1 din stânga figurii 2.15). Defazajul dintre undele difuzate de către două noduri succesive, ale rețelei, este $\phi = 2\pi\delta_r/\lambda$, iar defazajul dintre undele difuzate de către nodul 1 și nodul n este $n\phi$. Defazajul dintre razele difuzate de către cei doi atomi ai bazei (aflați la distanța $a_1/4$) este $2\pi\delta_b/\lambda$. Inițial vom calcula intensitatea radiației difuzate numai de către nodurile rețelei făcând abstracție de faptul că baza are doi atomi și după aceea vom lua în considerare și contribuția bazei. În aceste condiții amplitudinea radiației difuzate de către nodurile rețelei este

$$A = \sum_{n=0}^{N-1} f \exp(in\phi)$$

Aceasta este suma unei serii în progresie geometrică cu rația $\exp(i\phi)$, care se evaluează astfel: dacă c_1 este primul termen al seriei și rația este r atunci suma a n termeni este

$$S_n = \frac{c_1(r^n - 1)}{r - 1}$$

A^* este conjugata lui A , adică în relația de mai sus $\exp(i\phi)$ se înlocuiește cu $\exp(-i\phi)$.

În final, se obține pentru intensitatea radiației difuzate expresia

$$I_r = AA^* = f^2 \frac{\sin^2 \frac{N\phi}{2}}{\sin^2 \frac{\phi}{2}} = f^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi N a_1 \sin \theta}{\lambda} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi a_1 \sin \theta}{\lambda} \right)} \quad (8.1)$$

Maximele principale se obțin pentru valorile lui θ pentru care se anulează simultan numărătorul și numitorul

$$\frac{\pi N a_1 \sin \theta}{\lambda} = n' \pi; \quad \frac{\pi a_1 \sin \theta}{\lambda} = n \pi$$

Ultima condiție, care este foarte restrictivă, nu este altceva decât condiția de difracție, $a_1 \sin \theta = n\lambda$, în care caz intensitatea radiației difuzate este $I_r = f^2 N^2$, adică este proporțională cu pătratul numărului de baze difuzante. Atunci când

$$\sin \theta = \frac{n' \lambda}{N a_1} \neq \frac{n \lambda}{a_1}$$

intensitatea radiației difuzate este nulă. În Fig. 2.16 este reprezentată intensitatea radiației difuzate de către rețea în funcție de $\sin \theta$.

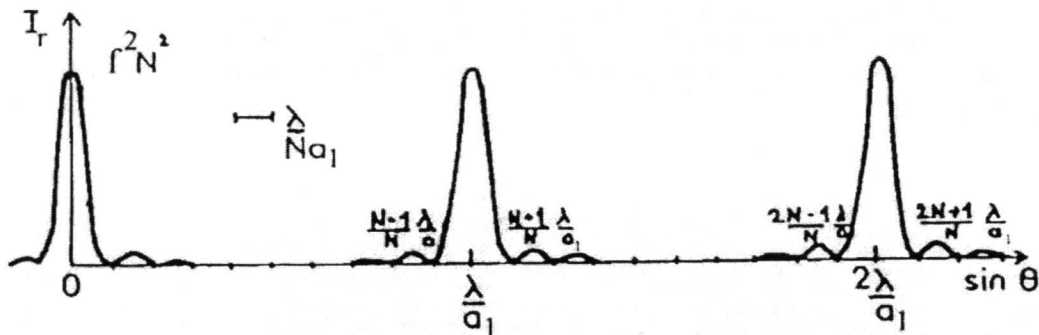


Fig. 2.16

Se observă că spotul de difracție de ordinal n are o lărgime unghiulară cuprinsă în intervalul

$$\left(\frac{nN-1}{N}\right)\frac{\lambda}{a_1} < \sin \theta_n < \left(\frac{nN+1}{N}\right)\frac{\lambda}{a_1}$$

și lărgimea spotului (definită la jumătatea înălțimii lui) este aproximativ egală cu λ/Na_1 .

De remarcă faptul că lărgimea spotului scade cu creșterea numărului de baze și deci pentru șirul reticular cu N foarte mare spectrul de difracție este un spectru de linii.

Să luăm acum în considerare și contribuția razelor difuzate de către bază, adică să găsim contribuția tuturor atomilor (rețea Bravais + bază) la intensitatea radiației difuzate. Amplitudinea totală a radiațiilor difuzate este

$$\begin{aligned} A &= f \exp\left(i2\pi \cdot 0 \frac{\delta_r}{\lambda}\right) + f \exp\left(i2\pi \frac{\delta_b}{\lambda}\right) + f \exp\left(i2\pi \cdot 1 \frac{\delta_r}{\lambda}\right) + f \exp\left(i2\pi \frac{\delta_r + \delta_b}{\lambda}\right) + \dots \\ &+ f \exp\left(i2\pi \frac{(N-1)\delta_r}{\lambda}\right) + f \exp\left(i2\pi \frac{(N-1)(\delta_r + \delta_b)}{\lambda}\right) = \\ &f \left[1 + \exp\left(i2\pi \frac{\delta_b}{\lambda}\right) \right] \sum_{n=0}^N \exp\left(i2\pi \frac{n\delta_r}{\lambda}\right) \end{aligned}$$

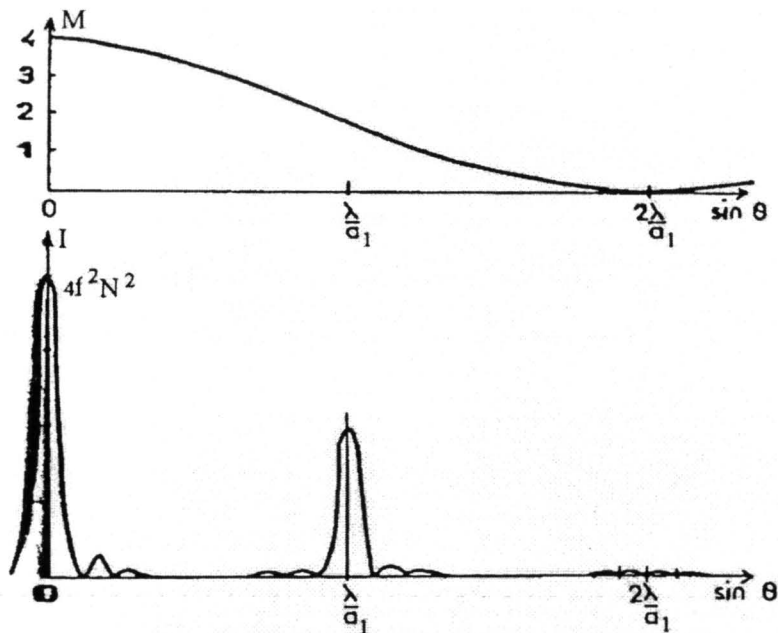


Fig. 2.17

Expresia cuprinsă între parantezele drepte nu este altceva decât factorul de structură al rețelei cristaline

$$F(h) = f + f \exp\left(i \frac{\pi}{2} h\right)$$

când este satisfăcută condiția de difracție a rețelei $a_1 \sin \theta = h\lambda$, $\delta_b = (a_1/4) \sin \theta$. Intensitatea radiației difuzate este dată de expresia

$$I = AA^* = f^2 \cdot 4 \cos^2\left(\frac{\pi a_1 \sin \theta}{4\lambda}\right) \frac{\sin^2\left(\frac{\pi N a_1 \sin \theta}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi a_1 \sin \theta}{\lambda}\right)} \quad (8.2)$$

Prin urmare radiația difuzată de către rețea (8.1) este modulată de către compoziția bazei prin termenul

$$M = 4 \cos^2 \left(\frac{\pi a_1 \sin \theta}{\lambda} \right)$$

Dependența de $\sin \theta$ a acestui termen este reprezentată în Fig. 2.17a, iar în Fig. 2.17b este reprezentată intensitatea rezultantă a radiației difuzate de către rețea plus bază, dată de relația 8.2. În final să facem o evaluare a lărgimii spotului de difracție pentru $\lambda = 0,05 \text{ nm}$, $a_1 = 0,4 \text{ nm}$, $N = 10$. Am văzut că lărgimea spotului de difracție (numită impropriu lărgimea liniei de difracție) este de ordinal λ/Na_1 astfel că pentru valorile de mai sus ale parametrilor are valoarea

$$\Delta(\sin \theta) \cong \Delta\theta = \frac{\lambda}{Na_1} = \frac{0,05}{0,4 \cdot 10} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ radian}$$

2.9. Rețeaua reciprocă și factorul de structură ale rețelei bidimensionale. Sfera Ewald și zone Brillouin

Rețeaua reciprocă a unei rețele directe bidimensionale este un fascicul de drepte paralele care înțepă planul determinat de $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ în puncte care se numesc nodurile rețelei reciproce. Toate raționamentele asupra rețelei reciproce se fac în acest plan. Pentru a înțelege acest lucru să considerăm rețeaua reciprocă a unei rețele ortorombice simple, care are vectorii

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a_1} \vec{i}, \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a_2} \vec{j}, \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a_3} \vec{k}$$

Când planele de tipul $(0, 0, n)$ din spațiul direct se depărtează unul de altul la infinit pentru a nu rămâne decât rețeaua bidimensională considerată, $a_3 \rightarrow \infty$, modulul lui $\vec{b}_3$ tinde la zero și nodurile din spațiul reciproc de tipul $(0, 0, n)$ se vor strânge unul lângă altul. La limită aceste noduri vor constitui drepte normale pe planul determinat de $\vec{b}_1, \vec{b}_2$. Punctele în care dreptele intersectează acest plan se găsesc prin translația din originea $(0, 0)$ cu vectorul de translație $h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$ fiecare punct fiind caracterizat prin valorile indicilor h și k . Să considerăm acum rețeaua directă hexagonală de tip figure din Fig. 2.18.

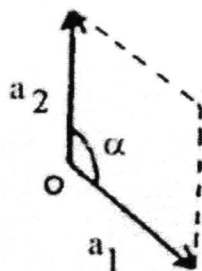
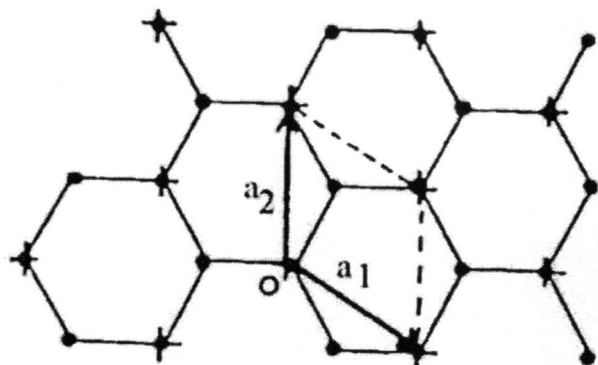


Fig. 2.18

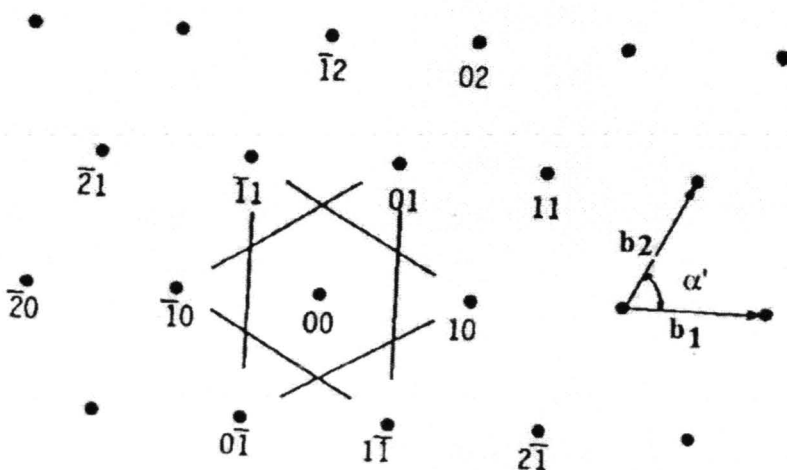


Fig. 2.19

Se observă pe figură că sunt înconjurate în mod identic de aceeași vecini la fel ca atomul din origine numai atomii însemnați cu cruciulițe (care sunt din doi în doi, în mod alternativ). Această rețea nu este deci o rețea Bravais (în care oricare atom este înconjurat în mod identic de vecinii săi), ci o rețea cu bază, în care baza conține doi atomi, așa cum am discutat în capitolul precedent (Fig. 1.9).

Această structură este caracteristică grafitului cristalin care este un cristal cu structură lamelară în care într-un strat dat atomii de carbon sunt distribuiți în vârfurile unor hexagoane cu latura a . Celula unitate este un romb definit de vectorii $\vec{a}_1$ și $\vec{a}_2$ care au lungimile $a_1 = a_2 = a\sqrt{3}$ și unghiul $\alpha = 120^\circ$; conține 2 atomi de carbon, unul situat în $0\ 0$ și celălalt în $1/3\ 2/3$ sau $2/3\ 1/3$. Factorul de structură este dat de expresia

$$F(hk) = \sum_{n=1}^2 f_n \exp[i2\pi(hu_n + kv_n)] \quad (9.1)$$

unde în cazul considerat $u_1 = 0$, $v_1 = 0$ și $u_2 = 1/3$, $v_2 = 2/3$ astfel că

$$F(hk) = f \left(1 + \exp \left[i2\pi \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} \right) \right] \right)$$

Pentru $h + 2k = 3n$ se obține $F(hk) = 2$ iar pentru $h + 2k = 3n \pm 1$ se obține $F(hk) = 1 + \exp(i2\pi/3)$. Deși factorul de structură este în unele cazuri un număr complex, intensitatea radiației difuzate este o mărime reală, $I = FF^*$. Pentru a construi rețeaua reciprocă folosim definițiile vectorilor rețelei reciproce în funcție de vectorii rețelei directe pentru cazul tridimensional. Însă în această problemă bidimensională trebuie să presupunem că $\vec{a}_3$ este paralel cu axa z deoarece atunci planul vectorilor $\vec{b}_1$ și $\vec{b}_2$ ai rețelei reciproce se vor găsi în planul vectorilor $\vec{a}_1, \vec{a}_2$. Să luăm $\vec{a}_3 = \vec{k}$, unde $\vec{k}$ este versorul în direcția axei z. Să luăm axa x în direcția lui $\vec{a}_1$ iar axa y (perpendiculară pe axa x) în direcția laturii hexagonului carea pleacă din O și este situată între $\vec{a}_1$ și $\vec{a}_2$. Notăm cu $\vec{i}$ versorul în direcția axei x și cu $\vec{j}$ versorul în direcția axei y. Scriem

$$\vec{a}_1 = a_1 \vec{i}, \quad \vec{a}_2 = a_2 \vec{j} \cos 30^\circ - a_2 \vec{i} \cos 60^\circ$$

Avem

$$\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = \vec{k} \times (a_1 \vec{i}) = a_1 \vec{j}$$

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a_2 \cos 30^\circ \vec{j} \times \vec{k} - a_2 \cos 60^\circ \vec{i} \times \vec{k} = a_2 \cos 30^\circ \vec{i} + a_2 \cos 60^\circ \vec{j}$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a_1 \vec{j} \cdot a_2 \cos 30^\circ \vec{j} \times \vec{k} - a_1 \vec{j} a_2 \cos 60^\circ \vec{i} \times \vec{k} = a_1 a_2 \cos 30^\circ = \Omega$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega} = 2\pi \frac{a_2 \cos 30^\circ \vec{i}}{a_1 a_2 \cos 30^\circ} + 2\pi \frac{a_2 \cos 60^\circ \vec{j}}{a_1 a_2 \cos 30^\circ} = \frac{2\pi}{a_1} \vec{i} + \frac{2\pi}{a_1} \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{j}$$

$$|\vec{b}_1| = \frac{2\pi}{a_1} \sqrt{1 + \frac{1}{3}} = \frac{2\pi}{a_1} \frac{2}{\sqrt{3}}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega} = 2\pi \frac{a_1 \vec{j}}{a_1 a_2 \cos 30^\circ} = \frac{2\pi}{a_2} \frac{2}{\sqrt{3}} \vec{j}; \quad |\vec{b}_2| = \frac{2\pi}{a_2} \frac{2}{\sqrt{3}} = |\vec{b}_1|$$

Deoarece $a_1 = a_2$ rezultă $b_1 = b_2$. Se poate scrie

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a_1} \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + \frac{1}{2} \vec{j} \right) = |\vec{b}_1| \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + \frac{1}{2} \vec{j} \right) = |\vec{b}_1| [\cos(90^\circ - \alpha') \vec{i} + \cos \alpha' \vec{j}]$$

Rezultă $\cos \alpha' = 1/2$ și deci $\alpha' = 60^\circ$. Aceasta este valoarea unghiului dintre vectorii rețelei reciproce $\vec{b}_1$ și $\vec{b}_2$ așa cum se reprezintă în Fig. 2.19. Vectorii $\vec{b}_1$ și $\vec{b}_2$ sunt perpendiculari pe familiile de plane (linii) din rețeaua cristalină și anume pe liniile paralele cu $\vec{a}_2$ și, respectiv $\vec{a}_1$. Orice vector dintre punctele rețelei reciproce este perpendicular pe un anumit plan (linie) nodal din rețeaua cristalină. Punctele rețelei reciproce sunt notate pe figură cu indicii hk : orice punct se obține printr-o translație cu vectorul $h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$ pornind din origine (0 0). Originea rețelei reciproce se alege aceeași cu originea rețelei directe. Pe figură este trasată prima zonă Brillouin, care are forma unui hexagon. Am văzut că pentru un șir reticular figura de difracție este o serie de conuri coaxiale (Fig. 2.12). Am considerat un șir reticular cu constanta a_1 pe care cade un fascicul de raze X sub unghiul de incidență α_0 și difuzează sub unghiul α . Maximul de interferență se formează pe direcția în care diferența de drum a razelor difuzate de atomi doferiți este un număr întreg (h) de lungimi de undă

$$a_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda$$

Aceasta este ecuația lui Laue și se verifică pentru toate generatoarele conurilor având ca axă șirul reticular, iar jumătatea unghiurilor la vârf egală cu α . Menționăm că în paragraful 2.7 unde am discutat această problemă am scris condiția lui Laue sub forma $a_1 \sin \theta = h\lambda$, unde am considerat incidența normală $\alpha_0 = 90^\circ$ și am notat $\theta = 90^\circ - \alpha$. Un plan reticular se obține prin dispunerea într-un plan a mai multor șiruri reticulare. Dacă se notează cu a_2 distanța dintre aceste șiruri se obține o ecuație analoagă cu cea pentru șirul reticular, însă în direcția perpendiculară

$$a_2 (\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda$$

unde β_0 și β sunt unghiurile de incidență și de difracție corespunzătoare în această direcție iar k este un număr întreg. Pentru a se obține figura de interferență de la o rețea bidimensională trebuie respectate condițiile Laue scrise mai sus. Figurile de interferență se obțin la intersecția celor două sisteme de conuri, așa cum se reprezintă în Fig. 2.20a. Maximul de interferență se obține la intersecția a două conuri. Pe o peliculă așezată paralel cu planul reticular fiecare con dă linia curbă

corespunzătoare. Intersecțiile acestor linii dau punctele care corespund maximelor de interferență. Aceste puncte sunt caracterizate de indicii (hk) și sunt puncte în spațiul reciproc, așa cum am prezentat și pe Fig. 2.19.

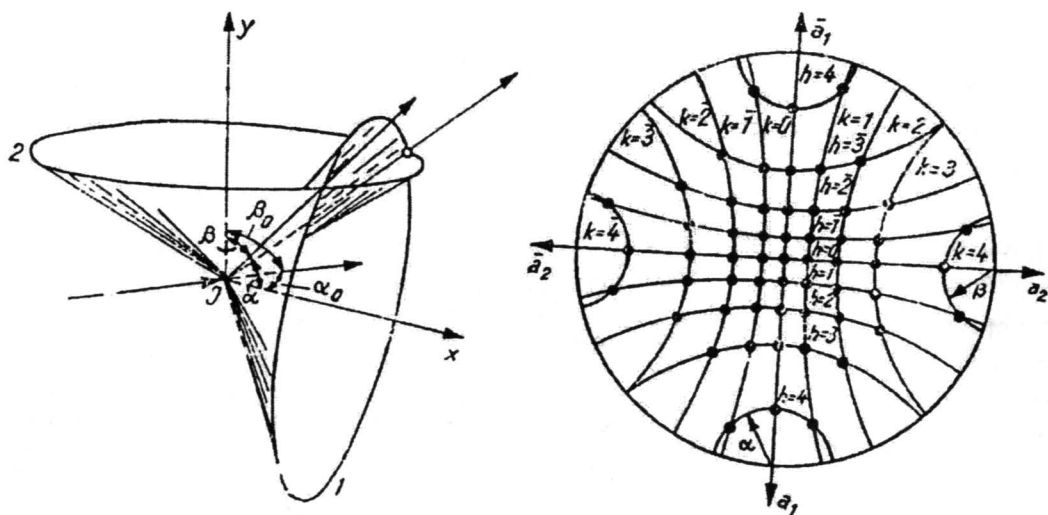


Fig. 2.20

Pentru a construi sfera Ewald să considerăm cazul mai simplu al unei rețele bidimensionale rectangulare simple care are celula unitate un dreptunghi cu laturile a_1 și a_2 și conține doi atomi, un atom cu numărul de electroni Z_1 situat în 00 și un atom cu numărul de electroni Z_2 situat în $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Vectorii rețelei directe sunt

$$\vec{a}_1 = a_1 \vec{i} ; \quad \vec{a}_2 = a_2 \vec{j}$$

Pentru a găsi vectorii $\vec{b}_1$ și $\vec{b}_2$ ai rețelei reciproce se pot folosi definițiile tridimensionale dacă presupunem că $\vec{a}_3$ este paralel cu axa z deoarece atunci planul vectorilor $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ ai rețelei reciproce se va găsi în planul lui $\vec{a}_1, \vec{a}_2$. Dacă luăm $\vec{a}_3 = \vec{k}$, atunci, procedând în mod similar ca mai sus, se obține

$$\vec{b}_1 = (2\pi/a_1) \vec{j} ; \quad \vec{b}_2 = (2\pi/a_2) \vec{i}$$

Vectorul $\vec{b}_1$ este perpendicular pe familiile de linii paralele cu $\vec{a}_2$ iar vectorul $\vec{b}_2$ este perpendicular pe familiile de linii paralele cu $\vec{a}_1$. Pentru a construi rețeaua reciprocă se ia originea 00 aceeași cu a rețelei directe și se găsesc

prin translație cu vectorul $h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$ toate punctele rețelei reciproce, care sunt caracterizate de coordonatele hk , așa cum se reprezintă pe Fig. 2.21. Folosind formula (9.1) unde $u_1 = 0$, $v_1 = 0$ și $u_2 = \frac{1}{2}$, $v_2 = \frac{1}{2}$ se obține pentru factorul de structură expresia

$$F(hk) = f_{z_1} + f_{z_2} \exp[-i\pi(h+k)] \quad (9.2)$$

Pentru $h + k = \text{par}$, $F(hk) = f_{z_1} + f_{z_2}$

Pentru $h + k = \text{impar}$, $F(hk) = f_{z_1} - f_{z_2}$

Pentru a construi sfera Ewald considerăm că pe structură cade o radiație X monocromatică de lungime de undă λ în direcția șirului $[\bar{1}0]$ din spațiul direct.

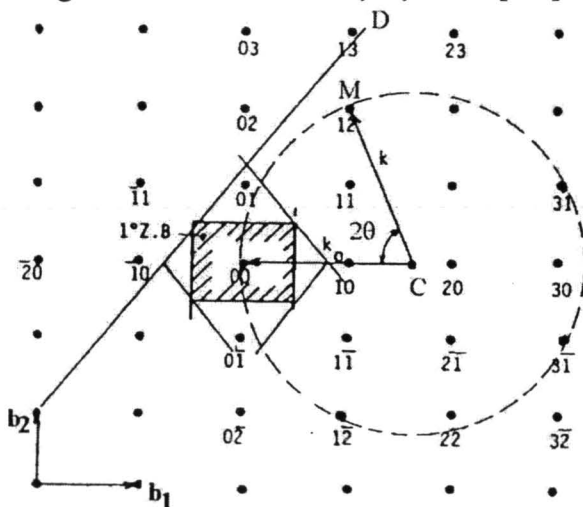


Fig. 2.21

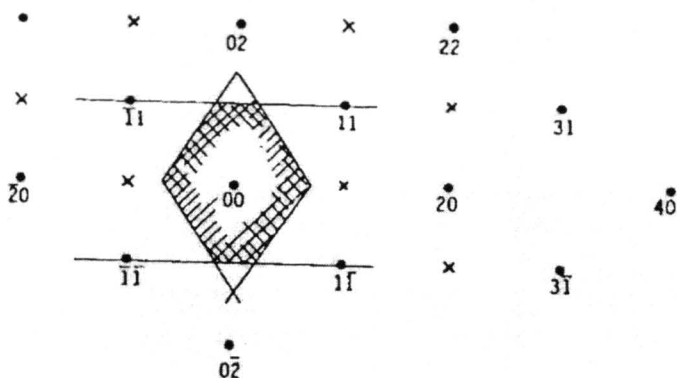


Fig. 2.22

Ducem vectorul $\vec{k}_o$ cu vârful în punctul 0 0 din rețeaua reciprocă orientat în direcția punctului $(\bar{1}, 0)$ din rețeaua reciprocă așa cum se reprezintă pe Fig. 2.21. Construim sfera Ewald cu raza $k_o = 2\pi/\lambda$. Circumferința reprezentată pe figură intersectează punctele $(1, 2)$, $(1, \bar{2})$, $(3, 1)$, $(3, \bar{1})$. Acestea sunt punctele în direcția cărora poate fi orientat vectorul $\vec{k}$ al radiației difuzate în planul $\vec{b}_1, \vec{b}_2$, de către rețeaua directă, astfel încât să poată fi satisfăcută relația Bragg: $\vec{k} - \vec{k}_o = \vec{K}_{hk}$, unde $\vec{K}_{hk} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$ este vectorul rețelei reciproce; evident că sfera intersectează aceste puncte pentru valoarea și orientarea lui $\vec{k}_o$ considerate. Menționăm că de fapt rețeaua reciprocă este un fascicul de drepte paralele care intersectează (normal) planul $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ în punctele hk . Sfera Ewald intersectează toate dreptele normale pe $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ale căror puncte din acest plan sunt cuprinse în interiorul sferei. Să calculăm unghiul θ de reflexie în direcția nodului 12:

$$\sin \theta_{12} = \frac{OM}{2k_o} = \frac{|\vec{K}_{hk}|}{2k_o} = \frac{2\pi}{d_{hk}} \frac{1}{2(2\pi/\lambda)} = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{d_{hk}} = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{a_1^2} + \frac{4}{a_2^2} \right)$$

unde am folosit relația

$$\frac{1}{d_{hk}} = \left(\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} \right) \quad (9.3)$$

Pentru $a_1 = 0,3 \text{ nm}$, $a_2 = 0,4 \text{ nm}$, $\lambda = 0,18 \text{ nm}$ se obține $\theta_{12} = 32^\circ 7'$. Ne propunem acum să găsim direcțiile primelor 10 reflexii neechivalente care dau maxime de interferență, în ordinea crescătoare a unghiului Bragg, pentru o radiație de lungime de undă oarecare (dată) și o direcție oarecare. Folosim relația dedusă mai sus

$$\sin \theta_{hk} = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{d_{hk}} \quad (9.4)$$

Se observă că unghiul θ crește cu creșterea lui $1/d_{hk}$. Prin urmare avem în ordine succesivă a valorilor lui θ următoarele valori ale indicilor hk , ce corespund direcțiilor de reflexie: $[01]$, $[10]$, $[11]$, $[02]$, $[12]$, $[20]$, $[21]$, $[03]$, $[13]$, $[30]$, $[22]$, $[04]$, $[31]$ etc. Amplitudinile acestor unde reflectate sunt date de factorul de structură (9.2). Ne propunem acum să găsim locul geometric al tuturor extremităților (vârfurilor) vectorilor incidentți $\vec{k}_o$ care, pornind din originea 00

dau reflexie într-o direcție dată. Fie aceasta direcția $[\bar{1}1]$. Folosim relațiile cunoscute

$$\bar{k}_0 \cdot \frac{\bar{K}(\bar{1},1)}{2} = \frac{|\bar{K}(\bar{1},1)|^2}{4}; \quad \bar{k}_0 - \bar{k} = \bar{K}(\bar{1},1)$$

Aceste ecuații definesc planul mediator pe dreapta care unește originea (0, 0) cu punctul $(\bar{1}, 1)$, și este reprezentat prin dreapta D pe Fig. 2.21. Prima zonă Brillouin este hașurată pe Fig. 2.21. Atunci când $Z_1 = Z_2$, cei doi atomi sunt identici, și așa cum rezultă din expresia factorului de structură (9.2) sunt interzise reflexiile pentru $(h + k) = \text{impar}$. În Fig. 2.22 este reprezentată rețeaua reciprocă în acest caz unde reflexiile interzise sunt reprezentate prin simbolul x. Rețeaua reciprocă în acest caz este de asemenea rectangular–centrată și are vectorii fundamentali $\bar{b}'_1 = 2\bar{b}_1$ și $\bar{b}'_2 = 2\bar{b}_2$. Primele 6 reflexii neechivalente, în ordinea crescândă a lui θ sunt: [11], [02], [20], [13], [22], [04], [31] etc. Prima zonă Brillouin este hașurată pe Fig. 2.22.

2.10. Metode experimentale de difracție

Lungimea de undă a radiațiilor X și unghiul θ de difracție sunt correlate prin legea lui Bragg. Metodele experimentale de difracție utilizate în analiza structurală a cristalelor asigură o variație continuă fie a valorilor lui λ fie a valorilor lui θ ; în general se utilizează variația lui θ . În cercetările actuale se utilizează trei metode, în unele cazuri modificate, pe care le descriem în cele ce urmează.

2.10.1. Metoda Laue

Permite determinarea rapidă a orientării și simetriei cristalului, studiul gradului de imperfecțiune cristalină datorat tratamentului mecanic sau termic. În această metodă fasciculul este menținut fix într-un fascicul de raze X sau de neutroni cu spectru continuu de lungimi de undă cuprinse între λ_m și λ_M . Extremele celor două radiații corespund la două sfere Ewald cu razele $k_m = 2\pi/\lambda_m$ (cu centrul în C_m) și, respectiv, $k_M = 2\pi/\lambda_M$ (cu centrul în C_M). Toate nodurile rețelei reciproce (Fig. 2.23) cuprinse între suprafețele celor două sfere extreme pot fi cuprinse într-o sferă de rază k intermediară cu centrul în C și fiecare nod va satisface relația lui Bragg $\Delta \bar{k} = \bar{K}$. Monocristalul nu trebuie să aibă dimensiuni mai mari decât 1 mm. Sunt selectate și difractate de către monocristal acele lungimi de undă pentru care există plane care satisfac legea lui Bragg: $2d \sin \theta = n\lambda$. Figura de difracție se

poate obține atât prin transmisie (dacă unghiul 2θ dintre $\vec{k}_0$ și $\vec{k}$ este astfel încât $|2\theta| \leq \pi/2$) cât și prin reflexie (dacă $|2\theta| > \pi/2$). Figura de difracție se înregistrează pe o placă fotografică (aceasta se așează perpendicular pe direcția fasciculului de raze X) și se prezintă sub forma unor spoturi situate pe elipse cu axa mare comună, care trec prin spotul central. Spoturile corespund maximelor de difracție ale razelor reflectate (sau transmise) de diferite plane, care satisfac relația lui Bragg. Figurile de difracție indică simetria cristalului; de exemplu, dacă cristalul cu simetrie axială de ordinal patru (aparținând sistemului tetragonal) este orientat cu axa de ordinal patru) paralelă cu fasciculul incident, figurile Laue vor poseda o simetrie de ordinal patru. Din simetria figurii de difracție se poate determina și orientarea cristalului.

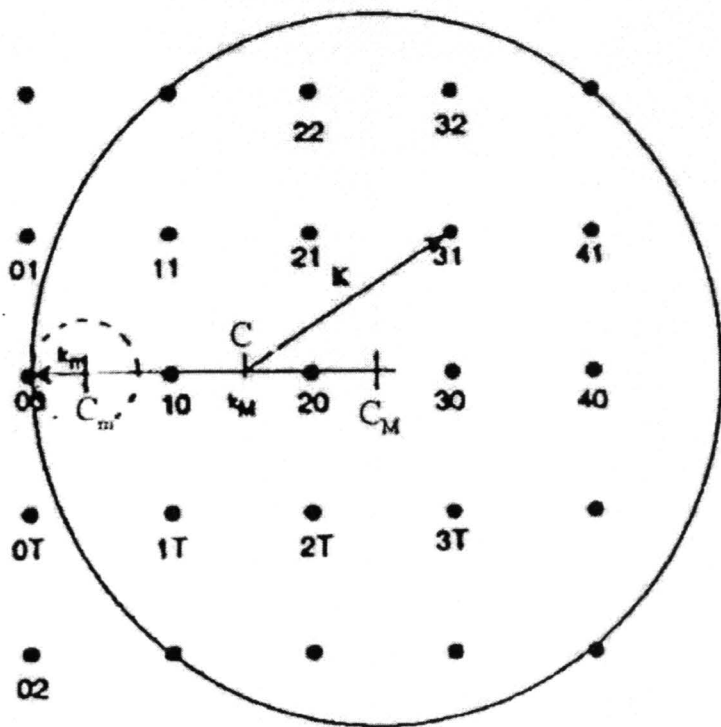


Fig. 2.23

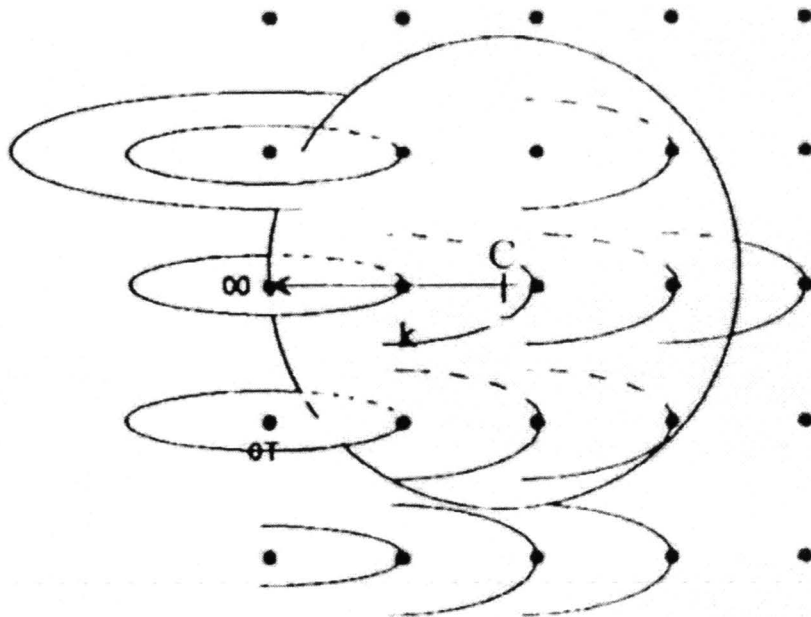


Fig. 2.24

Metoda lui Laue se poate utiliza pentru determinarea simetriei și orientării cristalului dar nu pentru determinarea structurii cristaline. Deoarece intervalul de lungimi de undă folosit este mare, este posibil ca mai multe lungimi de undă să fie reflectate de același plan și în consecință aceste reflexii corespunzând la diferite ordine de interferență după legea lui Bragg, diferite ordine de mărime ale radiației reflectate să se suprapună în același punct. Aceasta face dificilă determinarea intensității radiației reflectate sau a distanței d_{hkl} dintre plane.

2.10.2. Metoda cristalului rotitor

În această metodă monocristalul (de dimensiuni mici, sub 1mm) este rotit în jurul unei axe fixe perpendiculare pe fasciculul incident, monocromatic, de raze X sau de neutroni. Camera de difracție este de formă cilindrică. Cristalul este fixat pe o tijă rotitoare ce trece prin axa centrală a cilindrului iar razele difractate se înregistrează pe un film aplicat pe pereții cilindrului. Fasciculul este difractat de un plan cristalin ori de câte ori în cursul rotației valoarea lui θ satisface relația lui Bragg. Această condiție este satisfăcută de patru ori în timpul unei rotații complete. Astfel, pentru o orientare oarecare a planului de difracție față de fascicul apar patru spoturi de difracție la o rotație completă (diagrama obținută este o diagramă de spoturi). Cristalul este orientat astfel încât axa de rotație să

coincide cu o axă oarecare a rețelei cristaline, de exemplu cu axa a_3 ; atunci planele (b_1b_2) ale rețelei reciproce sunt perpendiculare pe axa de rotație. Aceste plane, numite plane de strat, prin rotire intersectează sfera reflexiilor Ewald după cercuri care se află la distanța a_3^{-1} unul față de altul. Cu alte cuvinte, fiecare nod al rețelei reciproce va descrie un cerc care va intersecta sfera Ewald în două puncte simterice (Fig. 2.24) și aceste intersecții permit definirea unghiului de difracție. Prin această metodă se pot determina și constantele rețelei cristaline.

2.10.3. Metoda pulberilor

Substanțele de studiat nu pot fi obținute totdeauna sub formă de monocristale. Multe materiale naturale sau sintetice se află sub formă policristalină și este important să fie studiate sub această formă. Prin röntgenografie se pot rezolva următoarele probleme pentru eșantioanele policristaline: (1) determinarea celulei elementare a unei substanțe necunoscute; (2) analiza structurală a unor structuri nu prea complicate; (3) analiza calitativă și cantitativă a fazei : analiza calitativă înseamnă identificarea fazelor cristaline în aliaje, minerale etc., pe baza valorilor lui d_{hkl} și I_{hkl} proprii lor; analiza cantitativă înseamnă stabilirea cantității unor anumite faze într-un policristal și studiul tranzițiilor de fază; (4) determinarea dimensiunilor medii ale cristalitelor din probă sau a funcției de distribuție a lor după dimensiuni, ceea ce se poate obține din măsurătorile profilului liniilor de difracție; (5) determinarea tensiunilor interne pe baza măsurătorilor profilului liniei și a deplasării liniilor; (6) studiul texturilor, adică al orientării preferențiale în eșantioanele policristaline. În metoda pulberilor radiația monocromatică incidentă cade pe un eșantion sub formă de pulbere fină sau pe un eșantion policristalin cu granulație fină. Distribuția orientărilor cristalitelor este aproape continuă. Fasciculele vor fi difractate de acele cristalite ale căror plane sunt orientate față de fascicul sub un unghi θ care satisface ecuația lui Bragg. Dacă într-un eșantion cristalitele au toate orientările spațiale posibile cu aceeași probabilitate, acest eșantion va fi echivalent cu o rotație sferică a unui singur cristalit (monocristal), astfel că fasciculele difractate părăsesc eșantionul de-a lungul generatoarelor unor conuri concentrice cu fasciculul primar. Generatoarele fac un unghi 2θ cu fasciculul incident, unde θ este unghiul lui Bragg. În spațiul reciproc, distribuția aleatorie a orientărilor cristalitelor se reprezintă prin aceea că nodurile omoloage (h, k, l) sunt distribuite pe o sferă de rază dată de modulul $K(h, k, l)$ al vectorului rețelei reciproce. Intersecția acestor sfere cu sfera Ewald este sub formă de cercuri (Fig. 2.25). Vectorii $\vec{k}$ trasați din centrul C al sferei Ewald, cu extremitățile pe aceste cercuri, definesc direcțiile de difracție, care sunt sub formă de conuri. Diagrama de difracție este o diagramă de inele.

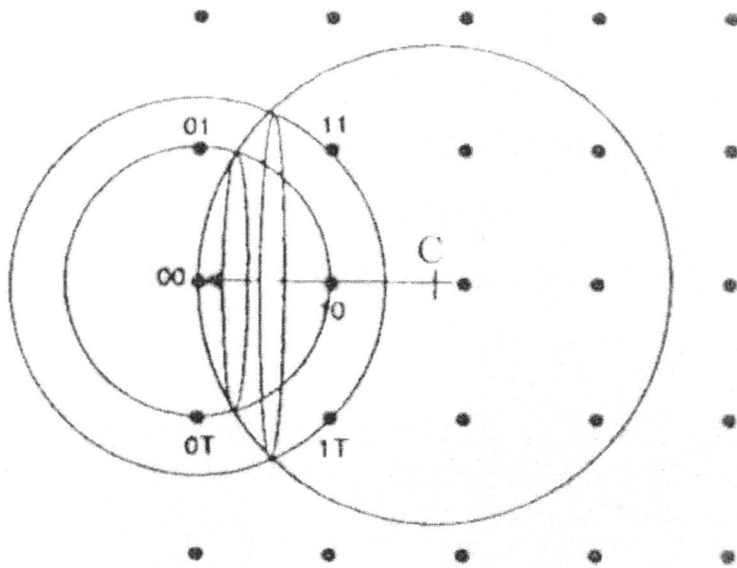


Fig. 2.25

Metoda pulberilor cea mai răspândită este metoda Debye-Scherrer. În centrul unei camere de formă cilindrică se fixează eșantionul de studiat. Filmul este dispus pe peretele interior al camerei cilindrice. Razele difractate după generatoarele conurilor intersectează filmul sub forma unor inele. Pe film se observă atât razele difractate înainte cât și cele difractate înapoi. Camera standard are diametrul interior $D = 114,6$ mm ceea ce corespunde unei raze $R = 57,3$ mm, ceea ce face posibil ca distanța l dintre linii să se poată exprima direct în radiani. Pentru interpretarea röntgenogramelor pulberilor este necesară identificarea tuturor reflexiilor. Prin această metodă se pot determina distanțele interplanare, parametri liniari și unghiulari ai celulei elementare, indicii Miller ai planelor de reflexie. Pentru cristalele din sistemele cubic, tetragonal și hexagonal există o metodă grafică de determinare a acestor parametri. La sistemul romboedric se utilizează o metodă analitică de indexare a röntgenogramelor. Metoda rețelei reciproce se utilizează la sistemele triclinic și monoclinic.

2.11. Difrakția razelor X pe cristale cubice. Analiza unei diagrame de difracție

Pe Fig. 2.26 se reprezintă succesiunea reflexiilor premise, în ordinea creșterii unghiului Bragg, pe anumite plane cristaline ale sistemului cubic precum

și pentru cele ale sistemului hexagonal compact cu raportul c/a ideal. Aceste rezultate se găsesc din definiția factorului de structură studiat pentru aceste sisteme în detaliu în paragraful 2.6. Să considerăm acum diagramele de difracție, obținute prin metoda pulberilor, pentru trei cristale cubice I, II, III. Cristalitele acestor trei cristale aparțin la trei sisteme cubice diferite (cvc, cfc, diamant) și ne propunem ca din măsurarea unghiurilor de difuzie α_1 și α_2 dintre direcția razelor transmise direct și direcțiile relative la primele două conuri să precizăm apartenența acestor cristalite la sistemul cubic respectiv.

De asemenea, ne propunem să determinăm constanta rețelei cristaline cunoscând lungimea de undă a radiației. Valorile unghiurilor α_1 și α_2 măsurate sunt: pentru cristalul I 42'2 și 49'2, pentru cristalul II 28'8 și 41', iar pentru cristalul III 42'8 și 73'2. Unghiurile măsurate corespund lui 2θ , adică $\alpha_1 = 2\theta_1$, $\alpha_2 = 2\theta_2$. Pentru cristalul cubic cu volum centrat (cvc) dau maxime de interferență reflexiile pe planele (hkl) pentru care $h + k + l = 2n$. Primele două reflexii premise sunt cele pe planele (110) și (200). Raportul dintre $\sin \theta$ pentru cele două plane este

$$\frac{\sin \theta_{200}}{\sin \theta_{110}} = \frac{d_{110}}{d_{200}} = \frac{2}{\sqrt{2}} = 1,414$$

unde am utilizat relațiile

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}; \quad 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (11.1)$$

pentru $n = 1$. Dacă cristalul este cubic cu fețe centrate (cfc) dau maxime de interferență reflexiile pe planele cu indici de aceeași paritate. Primele două reflexii sunt pe planele (111) și (200).

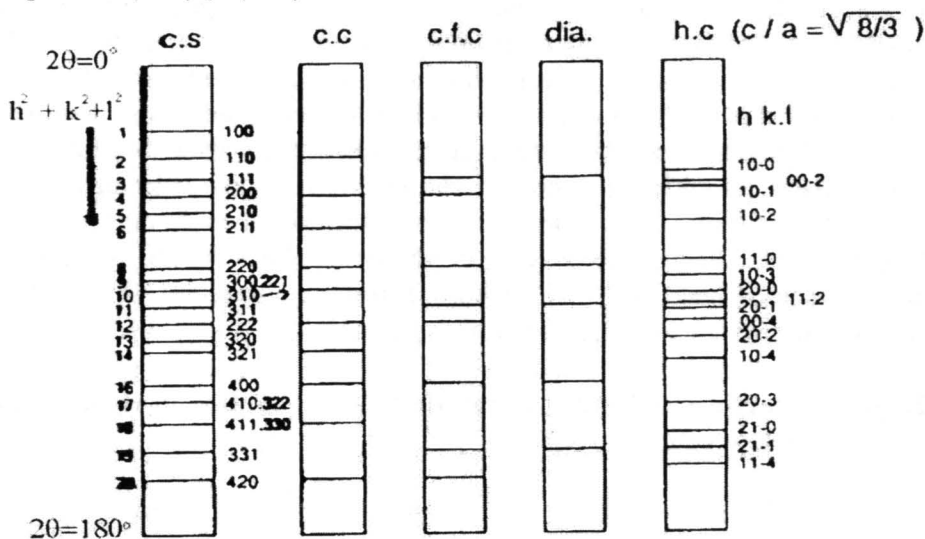


Fig. 2.26

$$\frac{\sin \theta_{200}}{\sin \theta_{111}} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,154$$

Dacă cristalul are structura diamantului, la reflexiile interzise pentru rețeaua cfc se adaugă reflexiile interzise de baza de doi atomi identici situați în $(0, 0, 0)$ și $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Aceste reflexii interzise sunt cele pentru care $h + k + l = 2n + 4 = 2, 6, 10, \dots$ (a se vedea paragraful 2.6). Primele două reflexii permise sunt pe planele (111) și (220) . Rezultă

$$\frac{\sin \theta_{220}}{\sin \theta_{111}} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$$

Comparând aceste rezultate cu rezultatele $\sin(\alpha_1/2)/\sin(\alpha_2/2)$ cu valorile lui α_1, α_2 măsurate și date la începutul acestui paragraf se obțin rezultatele: cristalul I este cfc, cristalul II este cvc și cristalul III are structura diamantului. Pentru a determina constanta rețelei în fiecare caz folosim relațiile (11.1) pentru $n = 1$

$$2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta = \lambda$$

Utilizând de exemplu valorile lui θ și h, k, l corespunzătoare primului maxim de reflexie se obțin următoarele rezultate: $a(I) = 0,3608 \text{ nm}$, $a(II) = 0,4265 \text{ nm}$, $a(III) = 0,356 \text{ nm}$. Dacă unul din cristale ar fi cubic simplu (cs), raportul dintre sinusurile unghiurilor Bragg relative la primele două plane de reflexie permise (acestea sunt planele (100) și (110)) este $\sqrt{2}$ adică egal cu cel din cazul rețelei cvc și s-ar crea o confuzie. Pentru a se evita confuzia trebuie să se calculeze unghiurile relative la a 7-a reflexie; aceasta este reflexia pe planul (220) în cazul cs și pe planul (321) în cazul cvc. Pe Fig. 2.27 se reprezintă profilul intensității razelor X difractate pe un cristal cubic; diagrama a fost obținută folosind metoda pulberilor. Se observă că primele două maxime, corespunzătoare deci primelor două reflexii permise, sunt situate la $2\theta = 23^\circ 6'$ și $27^\circ 1'$. Raportul sinusurilor acestor unghiuri este egal cu 1,145, valoare foarte apropiată de 1,154 corespunzătoare rețelei cfc calculată mai sus. Prin urmare diagrama corespunde unei rețele cfc. Am văzut în paragraful 2.6 că în acest caz sunt permise reflexiile pe planele care au indicii Miller de aceeași paritate. Reflexiile succesive de pe diagramă au loc pe planele: $(111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333)$ etc. Pentru a determina constanta rețelei trebuie să cunoaștem

lungimea de undă a radiației X monocromatice utilizate. Aceasta are valoarea $\lambda = 0,154 \text{ nm}$. Măsurând pe diagramă unghiul $2\theta_{422} = 70^\circ$ rezultă

$$\frac{2a}{\sqrt{24}} \sin 35^\circ = 0,154 \text{ nm}$$

Se obține $a = 0,657 \text{ nm}$.

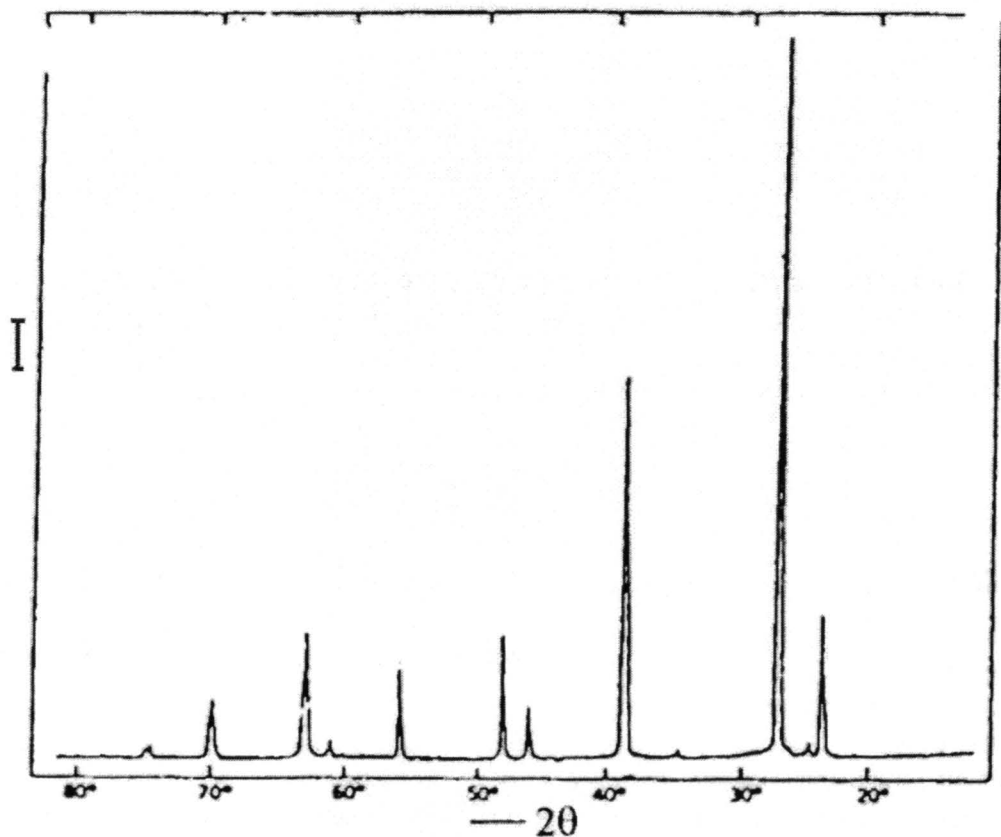


Fig. 2.27

Cunoscând că baza este formată din doi atomi, unul, cu numărul de electroni Z_1 , situat în $(0, 0, 0)$ și celălalt, cu numărul de electroni Z_2 situat în $(1/2, 0, 0)$ ne propunem să determinăm din diagramă ordinul raportului numerelor atomice, Z_1/Z_2 . Factorul de structură al bazei este dat de expresia

$$F(hkl) = \sum_n f_n \exp[i2\pi(hu_n + kv_n + lw_n)] = f_{z1} + f_{z2} \exp[i\pi h]$$

astfel că intensitatea radiațiilor reflectate de către planele cu h (k și l) impare este mult mai slabă decât intensitatea radiațiilor reflectate de către planele cu indicii pari. Raportul intensităților $I(200)/I(111)$, măsurat, este egal cu 4,9. Luând cu aproximație

$$\frac{I(200)}{I(111)} = \frac{(f_{z_1} + f_{z_2})^2}{(f_{z_1} - f_{z_2})^2} = \frac{(Z_1 + Z_2)^2}{(Z_1 - Z_2)^2}$$

se estimează raportul $Z_2/Z_1 = 2,56$. Acest raport este foarte apropiat de cel al KBr, unde $Z_1 = 19$ și $Z_2 = 35$. Având în vedere că de fapt avem K^+Br^- rezultă $Z_1 = 19 - 1 = 18$ și $Z_2 = 35 + 1 = 36$ iar $Z_2/Z_1 = 2$. Menționăm că intensitatea radiațiilor reflectate este proporțională cu numărul de plane echivalente. Astfel există 8 plane echivalente (111), 6 plane echivalente (200) etc. Astfel se explică scăderea cu creșterea lui 2θ a intensității radiațiilor reflectate pe plane de aceeași paritate în diagramele obținute prin metoda pulberilor, așa cum se observă pe Fig. 2.27. De asemenea, agitația termică conduce la scăderea intensității radiațiilor reflectate cu creșterea ordinului de reflexie.

2.12. Factorul de structură și rețeaua reciprocă ale unei superrețele

Considerăm un cristal unidimensional, infinit, cu constanta rețelei $d = Na$, a cărui bază este formată din N atomi, chimic diferiți, așezați echidistant la distanța a unul de altul.

Notăm cu f_s factorul de structură al atomului s din poziția $u_s = sa/Na = s/N$; aceasta este poziția exprimată în unități $d = Na$. Factorul de structură al acestei superrețele este dat de expresia

$$F(h, k, l) = \sum_s f_s \exp[i2\pi(hu_s + kv_s + lw_s)] = \sum_{s=0}^N f_s \exp[i2\pi(hs/N)] = F(h)$$

Să considerăm acum că baza este formată din N_1 atomi de tip 1 și N_2 atomi de tip 2 (Fig. 2.28). În acest caz factorul de structură devine

$$F(h) = f_1 \sum_{s=0}^{N_1} \exp[i2\pi h(s/N)] + f_2 \sum_{s=N_1+1}^N \exp[i2\pi h(s/N)] \quad (12.1)$$

Cele două progresii aritmetice au rația $\gamma = \exp(ih2\pi/N)$. Efectuând cele două sume se obține

$$F(h) = f_1 \frac{1 - \gamma^{N_1}}{1 - \gamma} + f_2 \gamma^{N_1} \frac{1 - \gamma^{N_2}}{1 - \gamma} \quad (12.2)$$

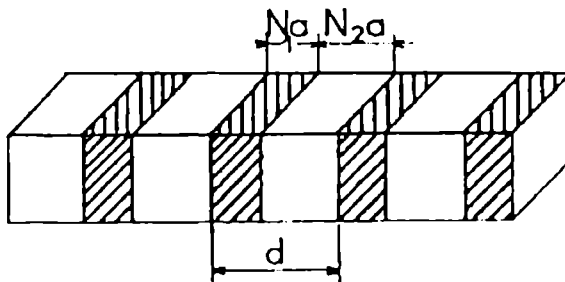


Fig. 2.28

Deoarece $\gamma^N = 1$ se poate scrie

$$F(h) = (f_1 - f_2) \frac{1 - \gamma^{N_1}}{1 - \gamma} \quad (12.3)$$

Să studiem aceste expresii în unele cazuri particulare. Pentru $h = nN$ unde n este un număr întreg, expresia (12.2) este nedeterminată (se obține raportul 0/0). Pentru a ridica nedeterminarea facem raportul derivatelor (în raport cu h) ale numărătorului și numitorului. Se obține

$$F(h = nN) = N_1 f_1 + N_2 f_2$$

Amplitudinea reflexiei este maximă (în particular și pentru $h = N$). Pentru $h = nN/N_1 \neq jN$, numărătorul expresiei (12.3) se anulează, fără a se anula numitorul, factorul de structură este egal cu zero și reflexiile sunt interzise. Pentru N_1 impar și N par expresia (12.3) se simplifică și devine $F(h) = f_1 - f_2$ deoarece pentru $h = (2n + 1)N/2$ exponențialele sunt egale cu -1 . Pentru $N_1 = N_2$ reflexiile pentru h par sunt interzise (amplitudinea radiației reflectate este egală cu zero) cu excepția cazului $h = n(N_1 + N_2)$ când amplitudinea reflexiei este maximă. Pentru $N_1 = N_2/2 = N/3$, sunt interzise reflexiile pentru care h este un multiplu de 3. Pentru $N_1 = N_2 = 1$ se obțin rezultatele discutate la rețeaua liniară (paragraful 2.7):

$$F(h \text{ par}) = f_1 + f_2 ; F(h \text{ impar}) = f_1 - f_2$$

Intensitatea radiației difuzate este dată de expresia

$$I = F.F^* = \frac{(f_1 - f_2)^2 \sin^2(N_1 h \pi / N)}{\sin^2(h \pi / N)} \quad (12.4)$$

Această relație nu se aplică decât în ipoteza $h \neq nN$ (adică atunci când nu există nedeterminate). În cazul contrar, $h = nN$, intensitatea radiației difuzate este dată de expresia

$$I = (N_1 f_1 + N_2 f_2)^2$$

Atunci când numărul atomilor care constituie superrețeaua este foarte mare și $N_1 = N_2 = N/2$, intensitatea reflexiilor de ordinul întâi este

$$I = \frac{N^2}{h^2 \pi^2} (f_1 - f_2)^2$$

Această expresie se obține din (12.4) scriind $\sin(N_1 h \pi / N) = \sin(h \pi / 2) = 1$ pentru h impar, iar $\sin(h \pi / N) \approx h \pi / N$. Sunt premise numai reflexiile impare și intensitatea lor scade cu $1/h^2$. În Tabela 2.3 este prezentată intensitatea radiației difuzate, calculată după relațiile de mai sus, pentru valorile lui h cuprinse între 1 și 13 în trei cazuri particulare ale valorilor lui N_1 și N_2 .

Tabela 2.3

H	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$N_1 = 5$													
$N_2 = 7$	56	4	4	4	0,3	4	0,3	4	4	4	56	484	56
$N_1 = N_2$													
$= 6$	60	0	8	0	4,3	0	4,3	0	8	0	60	580	60
$N_1 = 6$													
$N_2 = 7$	51	1,4	8	1,3	3	1,8	1,8	3	1,3	9	1,4	51	625

Din măsurarea intensității radiației reflectate se pot determina numerele N_1 și N_2 ale atomilor din cele două straturi alternative care alcătuiesc superrețeaua. Valoarea maximă pentru $h = N$ este $h = 12$ pentru primele două linii din tabelă și $h = 13$ pentru ultima linie. Pentru $N_1 = N_2$ reflexiile pare sunt interzise cu excepția cazului $h = nN$. Superrețelele realizate experimental sunt în general cristale tridimensionale cu perioada $d = Na$ în direcția x și perioadele $a_2 = a_3 = a$ în direcțiile y și z . Supercelula elementară este quadratică cu laturile $a_1 = d, a_2 = a_3 = a$

și unghiurile drepte. În această supercelulă coordonatele v_n și w_n se iau $v_n = w_n = 0$ astfel că factorul de structură $F(h, k, l) = F(h)$.

Superrețeaua reciprocă se poate construi pornind de la trei vectori $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ortogonali definiți astfel că $|\vec{b}_1| = 2\pi/d, |\vec{b}_2| = |\vec{b}_3| = 2\pi/a$. Limitându-ne la planul $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ nodurile successive de-a lungul șirului $(h, 0)$ vor fi de N ori mai apropiate decât nodurile situate de-a lungul șirului $(0, k)$.

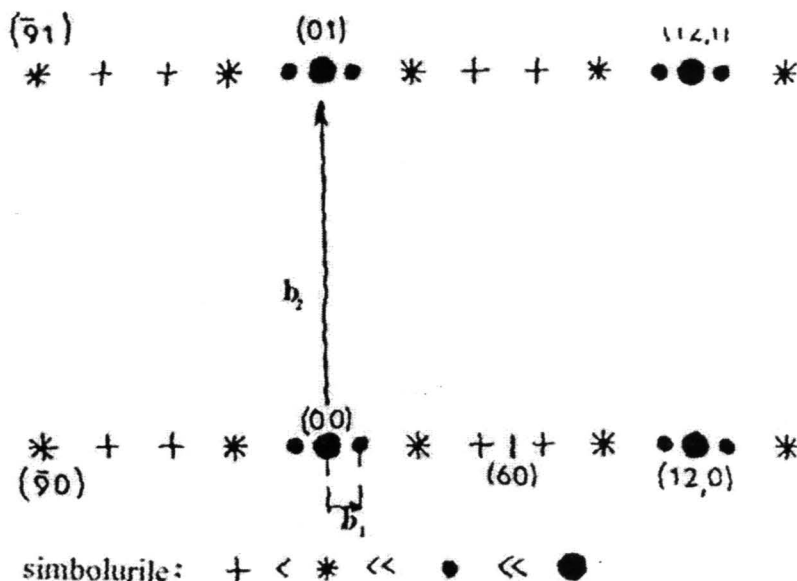


Fig. 2.29

În Fig. 2.29 este reprezentată o parte din rețeaua reciprocă corespunzătoare. Simbolurile utilizate pentru fiecare nod sunt ponderate cu intensitatea radiației corespunzătoare reflexiei pe planul din rețeaua directă caracterizat de nodul respectiv din rețeaua reciprocă. Astfel această figură dă și alături diagramei de difracție pe superrețea.

2.13. Distincția, dintre aliajele ordonate și aliajele dezordonate, în diagramele de difracție

Am văzut în primul capitol că poate exista dezordine chimică, dezordinea legăturilor chimice precum și dezordine topologică. În acest paragraf ne vom ocupa de materialele dezordonate chimic iar în paragraful următor ne vom ocupa de materialele dezordonate topologic. Vom considera ca exemple aliajele Cu_3Au și CuAu . Aceste aliaje se pot obține în procesul de preparare fie în stare ordonată

fie în stare dezordonată. Vom studia mai întâi aliajul Cu_3Au . În stare ordonată este un cristal cfc în care un atom de aur este situat în poziția 000 iar trei atomi de cupru sunt situați în pozițiile $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 0 \ 1/2$, $0 \ 1/2 \ 1/2$. Faza dezordonată chimic este tot un cristal cubic cu fețe centrate însă toate nodurile sunt ocupate în mod aleatoriu fie de atomi de aur (cu probabilitatea de ocupare de 25%) fie de atomi de cupru (cu probabilitatea de ocupare 75%). Pentru cristalul ordonat factorul de structură este dat de expresia

$$F_o(h,k,l) = f_{Au} + f_{Cu} [\exp i\pi(h+k) + \exp(i\pi(h+l) + \exp i\pi(k+l))] \quad (13.1)$$

Nu se anulează pentru niciuna din reflexii. În cazul dezordonat eșantionul poate fi privit ca un cristal cfc cu baza formată dintr-un atom rezultat din asocierea a $(1/4) \text{Au}$ și $(3/4) \text{Cu}$. Factorul de structură este dat de expresia

$$F_D(h,k,l) = f_{(Au+3Cu)/4} \{1 + \exp i\pi(h+k) + \exp(i\pi(h+l) + \exp i\pi(k+l))\} \quad (13.2)$$

În acest caz sunt interzise reflexiile pentru care indicii h, k, l nu au aceeași paritate, și deci din diagrama de difracție a structurii dezordonate lipsesc asemenea linii așa cum se observă pe Fig. 2.30a.

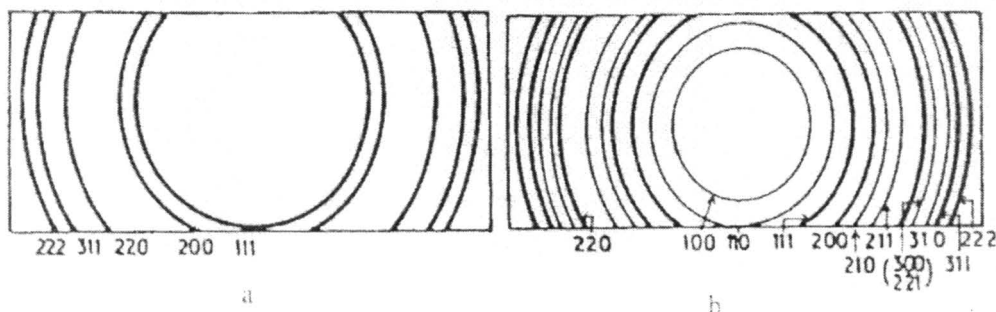


Fig. 2.30

Dimpotrivă, în faza ordonată nu este interzisă nici o reflexie (Fig. 2.30b). În Tabela 2.4 se prezintă valorile factorilor de structură pentru aliajul Cu_3Au în stare dezordonată (f_D) și în stare ordonată (f_o) pentru reflexia pe diverse plane.

Tabela 2.4

Planul de reflexie	$F_D(hkl)$	$F_o(hkl)$
(100)	0	$f_{Au} - f_{Cu}$
(110)	0	$f_{Au} - f_{Cu}$

(111)	$4f_{(\text{Au}+3\text{Cu})/4}$	$f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$
(200)	$4f_{(\text{Au}+3\text{Cu})/4}$	$f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$
(210)	0	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$
(211)	0	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$
(220)	$4f_{(\text{Au}+3\text{Cu})/4}$	$f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$
(221)	0	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$
(300)	0	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$

Desigur că deosebirea dintre materialul dezordonat și cel ordonat se poate vedea în cazul Au_3Cu deoarece diferența dintre $f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}} \approx Z_{\text{Au}} - Z_{\text{Cu}} = 79 - 29 = 50$ este mare. Însă, de exemplu, în cazul ZnCu (alamă β) amplitudinea radiațiilor emise de starea dezordonată de către planele pentru care $h + k + l = \text{impar}$ este foarte slabă deoarece $f_{\text{Zn}} - f_{\text{Cu}} = Z_{\text{Zn}} - Z_{\text{Cu}} = 30 - 29 = 1$, și nu se poate deosebi experimental de valoarea zero a amplitudinii radiațiilor difuzate de aceleași plane pentru starea ordonată. Pentru acest material se folosește difracția neutronilor pentru a pune în evidență deosebirea dintre starea ordonată și starea dezordonată. Ne vom ocupa în continuare de aliajul AuCu . Celula elementară a acestui aliaj este reprezentată în Fig. 2.31. Rețeaua Bravais tetragonală (pătrată) cu baze centrate neexistând structura poate fi considerată ca o rețea pătrată cu $a' = a\sqrt{2}/2$, $c' = c$ cu baza formată dintr-un un atom de cupru (dintr-un vârf) situat în 000 și un atom de aur situat în $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Distanța dintre planele cristaline este dată de expresia

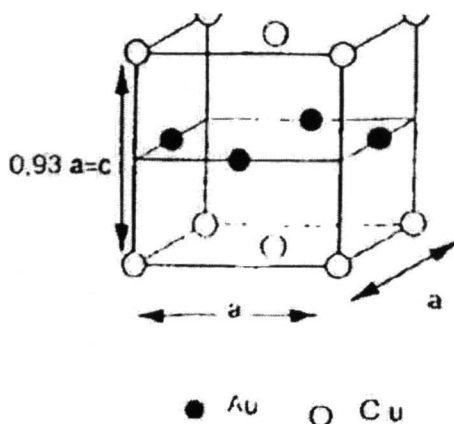


Fig. 2.31

$$d_{hkl} = \left[\frac{h^2}{a'^2} + \frac{k^2}{a'^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{1/2}$$

Sucesiunea planelor de reflexie (pentru reflexiile neechivalente) în ordinea crescătoare a unghiului Bragg și deci în ordinea descrescătoare a distanței interplanare este (001), (100), (101), (111), (002) etc.

Toate reflexiile sunt premise și sunt mai intense reflexiile pe planele pentru care $h + k + l = \text{impar}$. De asemenea structura respectivă poate fi considerată ca o structură cfc cu $a' = a$, $c' = c$ cu baza formată din 2 atomi de Cu situați în 000 și $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ și doi atomi de Au situați în $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ și $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Factorul de structură corespunzător este dat de expresia

$$F(hkl) = f_{Cu}(1 + e^{i\pi(h+k)}) + f_{Au}(e^{i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)})$$

Pentru h și k de parități diferite reflexiile sunt interzise (factorul de structură este egal cu zero). Pentru h , k și l de aceeași paritate factorul de structură are valoare maximă $F_M = 2f_{Cu} + 2f_{Au}$. Când l diferă ca paritate de h și k factorul de structură este minim $f_m = 2f_{Cu} - 2f_{Au}$. Sucesiunea planelor de reflexie pentru unghiul Bragg crescător este următoarea: (001) și (110) cu F_m , (111), (200) și (002) cu F_M , (201), (112) cu F_m , (220), (202) cu F_M etc. Structura dezordonată este o structură cfc cu atomi de $(Cu + Au)/2$ situați în pozițiile 000, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. Factorul de structură este dat de expresia (13.2) în care factorul atomic de formă are valoarea $f_{(Cu+Au)/2}$. Sunt interzise reflexiile pentru care h , k și l nu au aceeași paritate. Sucesiunea planelor de reflexie în ordinea creșterii unghiului Bragg este următoarea: (111), (200), (220), (311), (222) etc. Prin urmare și în acest caz liniile de difracție pentru starea dezordonată sunt mai rare decât pentru starea ordonată.

2.14. Funcția de distribuție radială

Să considerăm acum un corp solid necristalin, care are deci o distribuție dezordonată (topologic) a atomilor. Presupunem că eșantionul poate lua toate orientările posibile în spațiu. Să scriem expresia (6.5) care dă intensitatea radiației difuzate de către ansamblul de N atomi sub forma

$$I = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^N f_i^2 \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \quad (14.1)$$

unde sumarea după j se face pentru valoarea lui j diferită de cea a lui i și $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$. Dacă eantionul conține un singur tip de atomi, factorul de formă f_i are aceeași valoare f pentru toți atomii (pentru un k fixat). Transformăm ultima sumă într-o integrală de volum și rezultă

$$I = \sum_i f_i^2 + \sum_i f_i^2 \int e^{i\vec{k}\vec{r}_{ij}} \rho_i(\vec{r}_{ij}) dV_j$$

Notăm cu ρ_o densitatea medie a atomilor din eșantion. Scăzând și adunând ρ_o în expresia de mai sus rezultă

$$I = \sum_i f_i^2 + \sum_i f_i^2 \int (\rho_i - \rho_o) e^{i\vec{k}\vec{r}_{ij}} dV_j + \sum_i f_i^2 \int \rho_o e^{i\vec{k}\vec{r}_{ij}} dV_j \quad (14.2)$$

Pentru o distanță fixă $\vec{r}_{ij} = \vec{r}$ scriem

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \langle \rho_i(\vec{r}_{ij}) \rangle$$

adică $\rho_i(\vec{r})$ este media peste toți atomii din eșantion situați la o distanță $\vec{r}$ de un atom central oarecare, i . Pentru o probă necristalină funcția $\rho(\vec{r}) - \rho_o$ tinde la zero la distanțe $\vec{r}$ mai mari decât câteva distanțe interatomice. Aceasta înseamnă stingerea ordinii în apropiere. Aceasta ne dă posibilitatea ca suma după i din fața integralei ce conține pe $\rho_i(\vec{r}) - \rho_o$ să fie înlocuită cu N . Dacă în eșantion nu există o orientare preferențială $\rho_i(\vec{r}) - \rho_o$ va poseda simetrie sferică și se poate scrie sub forma $\rho(r) - \rho_o$. Al doilea termen din partea dreaptă a expresiei (14.2) se poate scrie sub forma

$$\begin{aligned} \sum_i f_i^2 \int (\rho_i(\vec{r}) - \rho_o) e^{i\vec{k}\vec{r}_{ij}} dV_j &= Nf^2 \int_0^\infty \int_0^\pi (\rho(r) - \rho_o) e^{ikr \cos \phi} 2\pi r^2 \sin \phi d\phi dr = \\ Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_o] \frac{\sin kr}{kr} dr \end{aligned}$$

Expresia (14.2) a intensității radiației difractate devine

$$I = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_o] \frac{\sin kr}{kr} dr + f^2 \sum_i e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \int \rho_o e^{i\vec{k}\vec{r}_j} dV_j$$

Pentru a calcula suma după i notăm notăm cu z componenta lui $\vec{r}_i$ de-a lungul lui $\vec{k}$, cu $S(z)$ dz volumul eşantionului între pozițiile z și $z + dz$ iar cu $\rho(z) S(z) dz$ numărul de atomi cuprins în acest interval. Trecând de la sumă la integrală scriem

$$\sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} = \int e^{-ikz} \rho(z) S(z) dz$$

$\rho(z)$ poate fi considerat identic cu ρ_o pentru un eşantion în stare amorfă. În aceste condiții intensitatea radiației difractate este dată de expresia

$$I = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_o] \frac{\sin kr}{kr} dr + f^2 \rho_o^2 \int e^{-ikz} S(z) dz \int e^{ikz} S(z) dz \quad (14.3)$$

Cel de al doilea termen din membrul drept reprezintă intensitatea radiației difractate Fraunhofer, care se datorează interferenței razelor împrăștiate de către vecinii cei mai apropiați. Ultimul termen din expresia (14.3) reprezintă intensitatea radiației difractate Fresnel, care se datorează interferenței razelor împrăștiate de către vecinii depărtați. Pentru un eşantion de formă sferică de rază R se poate scrie

$$\int e^{-ikz} S(z) dz = \int_{-R}^R e^{-ikz} \pi(R^2 - r^2) dz = \frac{4\pi}{3} R^3 \chi(kR)$$

$$\chi(kR) = \frac{3}{(kR)^2} \left(\frac{\sin kR}{kR} - \cos kR \right)$$

Deoarece numărul total de atomi din eşantion este $N = (4\pi R^3/3) \rho_o$, rezultă

$$I = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_o] \frac{\sin kr}{kr} dr + Nf^2 \frac{4\pi}{3} R^3 \rho_o \chi^2(kR) \quad (14.4)$$

Pentru $R = 1 \text{ nm}$, $\theta = 3^\circ$, $\lambda = 0,1 \text{ nm}$, $\rho_o = 10^2 \text{ atomi/(nm)}^3$ media lui χ^2 după toate direcțiile este

$$\langle \chi^2(kR) \rangle = \frac{9}{(kR)^4} \left\langle \frac{\sin kR}{kR} - \cos kR \right\rangle^2 = \frac{9}{2(kR)^4}$$

deoarece

$$\langle \cos kR \rangle = \frac{1}{2}; \quad \left\langle \frac{\sin kR}{kR} \right\rangle \approx 0$$

Așadar ultimul termen din expresia (14.4) va lua valoarea

$$\frac{6\pi\rho_o}{R^4 k^4} N f^2 = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

această valoare este foarte mică și abia la unghiuri foarte mici devine semnificativă. Prin urmare, vom neglija ultimul termen din expresia lui I deoarece la unghiuri foarte mici intensitatea radiației difractate este acoperită de fasciculul primar de raze X și deci nici nu poate fi determinată. Prin urmare expresia intensității radiației difractate devine

$$\frac{I}{N} = f^2 + f^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_o] \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (14.5)$$

Se definește intensitatea redusă $i(k)$ cu ajutorul expresiei

$$i(k) = \frac{I/N - f^2}{f^2}$$

Având în vedere (12.5) rezultă

$$ki(k) = 4\pi \int_0^{\infty} r [\rho(r) - \rho_o] \sin(kr) dr \quad (14.6)$$

Folosim proprietatea transformatei Fourier conform căreia o funcție $g(k)$ de forma

$$g(k) = 4\pi \int_0^{\infty} h(r) \sin(kr) dr$$

se transformă în altă funcție $h(r)$ de forma

$$h(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty g(k) \sin(kr) dk$$

astfel că transformata Fourier a funcției $k_i(k)$ este

$$r[\rho(r) - \rho_o] = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k i(k) \sin(kr) dk \quad (14.7)$$

Definim funcția de distribuție radială FDR prin expresia

$$FDR = 4\pi r^2 \rho(r)$$

care având în vedere (14.7) se scrie

$$FDR = 4\pi r^2 \rho_o + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty k i(k) \sin(kr) dk \quad (14.8)$$

aceasta este ecuația lui Zernike. Ea a fost aplicată de către Debye și Mencke pentru studiul ordinii în apropiere în mercurul lichid. Funcția de distribuție radială definește structura medie în jurul unui atom mediu, adică reprezintă numărul mediu de centri situați în intervalul dintre sferele de raze r și $r + dr$ pornind de la un atom mediu considerat central. Dacă notăm cu Z_i numărul efectiv de electroni ai atomului i și cu c_i concentrația atomilor de tip i din solid, se poate scrie

$$FDR = 4\pi r^2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m c_j Z_i Z_j \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 \left(\sum_{i=1}^m c_i Z_i \right) \rho_o + \frac{8\pi r}{4\pi^2} \int_0^\infty k \frac{I - N \sum_{i=1}^m c_i f_i^2}{N f_m^2} \sin(kr) dk$$

f_m este factorul atomic de formă mediu al atomilor din solid, ρ_{ij} este densitatea atomilor de tip j din jurul atomului i . În Fig. 2.32 se reprezintă curba intensității reduse (înmulțită cu $s = 2\sin\theta/\lambda$) determinată experimental pentru germanium amorf, un semiconductor necristalin cu învecinare tetraedrică. Pe figură sunt reprezentate pentru comparație curbele calculate pentru eșantionul cu 155 atomi și respective 2052 atomi. Pe Fig. 2.33 se reprezintă funcția de distribuție radială a germaniului amorf obținută experimental. Pe aceeași figură este reprezentată histograma distribuției distanțelor interatomice din modelul cu 2052 atomi. Pozițiile sferelor de coordinație sunt date de pozițiile primelor

maxime din FDR. Ariile de sub curbele cu aceste maxime dau numărul mediu de atomi situați la distanța r față de un atom mediu considerat central. Menționăm contribuția în acest domeniu a cercetătorilor români de la Institutul de Fizica și Tehnologia Materialelor din București cum sunt profesorii Radu Grigorovici, Rodica Mănăilă, Mihai Popescu etc.

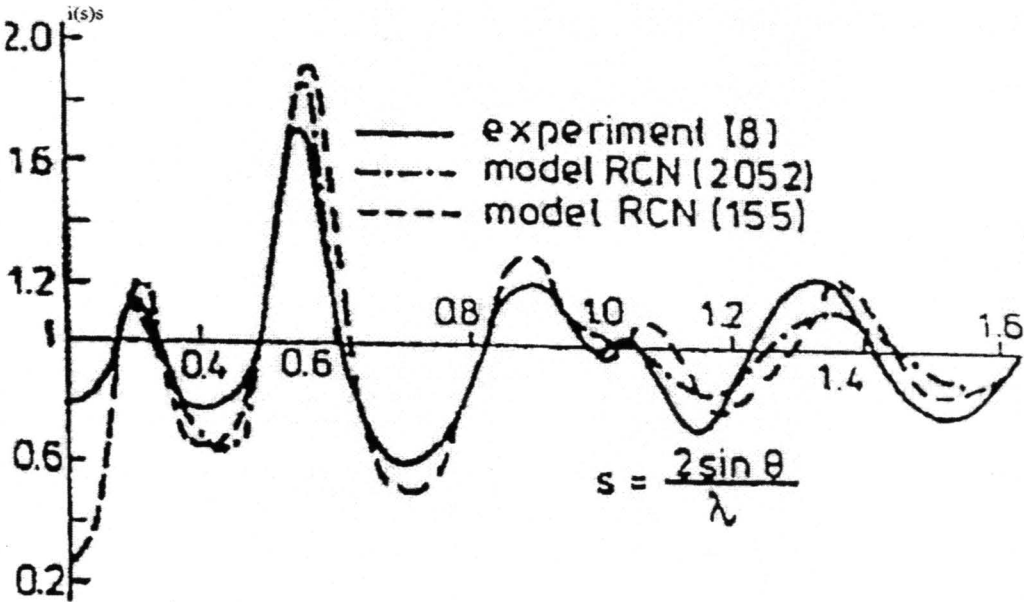


Fig. 2.32

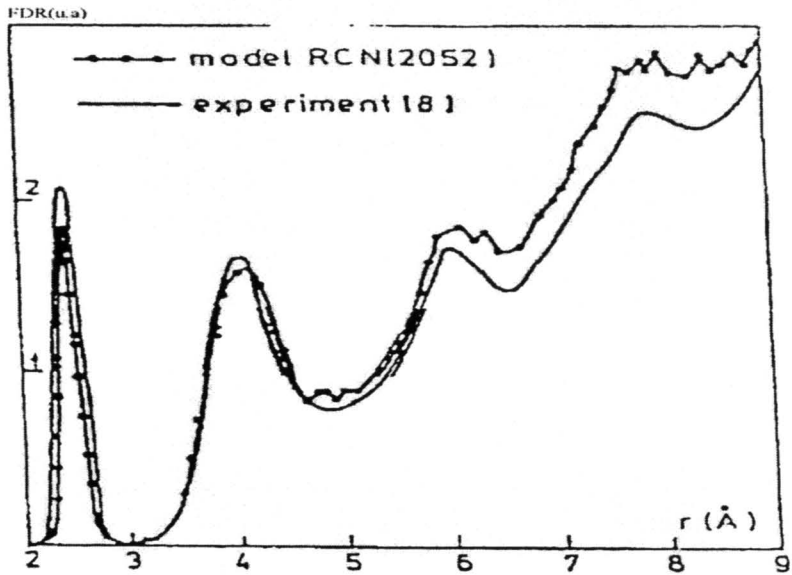


Fig. 2.33

2.15. Difracția electronilor lenți și difracția electronilor rapizi

Se cunoaște că electronul prezintă proprietăți atât corpusculare cât și ondulatorii. Datorită caracterului ondulatoriu fasciculele de electroni dau fenomene de difracție, care sunt folosite la construcția microscopelor electronice și a electronografelor. Lungimea de undă de Broglie, λ , asociată electronului este legată de impulsul relativist

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

prin relația $\lambda = h/p$, unde h este constanta lui Planck. Energia cinetică a electronului este dată de relația

$$E_c = mc^2 - m_0 c^2$$

Atunci când electronul este accelerat de un câmp electric determinat de o diferență de potențial U , energia cinetică $E_c = qU$, și lungimea de undă este dată de relația

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 qU \left(1 + \frac{qU}{2m_0 c^2}\right)}} = 1,226 \frac{1}{\sqrt{U}} \frac{1}{\sqrt{1 + 0,9788 \cdot 10^{-6} U}} \text{ nm}$$

unde U se exprimă în volți. Al doilea termen de sub ultimul radical reprezintă corecția relativistă la lungimea de undă. La o tensiune de accelerare $U = 100 \text{ kV}$, valoare care este utilizată în mod current în microscopele electronice și în electronografie, corecția relativistă nu depășește 5%, iar lungimea de undă asociată electronului are valoarea de 0,0037 nm.

Împrăștierea elastică sau difracția electronilor este o metodă standard utilizată pentru studiul structurii suprafeței materialelor. Ca în toate experiențele de difracție determinarea structurii atomice conține două etape: determinarea periodicității structurii suprafeței și deci a celulei unitate și localizarea atomilor în celula unitate. Prima etapă, determinarea celulei unitate, este simplă și se face prin determinarea directă a simetriei și distanței dintre spoturile din diagrama de difracție. Cea de a doua parte, determinarea coordonatelor atomilor, necesită măsurători detaliate ale intensității radiației difractate. În acest scop este folosită frecvent difracția electronilor lenți (DEL), adică a electronilor de energie joasă

denumită, în literatura străină LEED (low-energy electron diffraction). Analiza diagramelor de DEL o vom prezenta în paragraful următor. Instalația de DEL conține un tun electronic care produce un fascicul de electroni cu energia primară în domeniul 20–500 eV și un sistem de înregistrare pentru observarea spoturilor de difracție Bragg. Pentru studiul suprafețelor se utilizează electroni cu energia mai mică decât 300 eV deoarece drumul liber mediu al acestor electroni este destul de scurt pentru a asigura o sensibilitate suficientă pentru studiul suprafeței. De asemenea, în acord cu relația de mai sus lungimea de undă asociată corespunzătoare acestor valori ale energiei este de ordinal distanțelor interatomice. O instalație de DEL este reprezentată în Fig. 2.34.

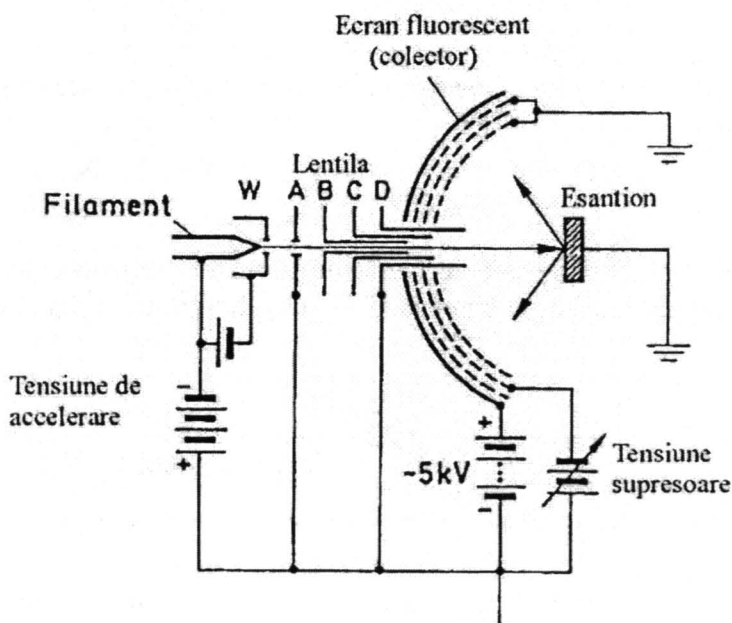


Fig. 2.34

Aceasta constă dintr-un tun electronic care conține un filament cu încălzire directă sau indirectă, un cilindru Wehnelt W urmat de o lentilă electrostatică cu aperturile A, B, C, D. Potențialul aplicat între catod și aperturile A și D accelerează electronii până la o energie de 20–500 eV. Potențialul aplicat pe aperturile B și C are valori intermediare între valorile aplicate pe aperturile A și D, astfel că acestea se folosesc pentru focalizarea fascicului de electroni. Cilindrul Wehnelt are aplicată pe el o tensiune mică negativă astfel că el face o primă focalizare a fascicului. Ultima apertură, D, numită și tub de drift se află la același potențial (potențialul de la masă) ca și apertura A și eșantionul. În fața ecranului fluorescent se află trei grile; prima și a treia grilă sunt de asemenea conectate la masă. Astfel în spațiul dintre eșantion și sistemul de înregistrare, pe

care-l străbat electronii în drumul lor către suprafața eșantionului și înapoi după ce au fost împrăștiați, nu există camp electric. Ecranul fluorescent este polarizat pozitiv (~ 5 kV) pentru a se obține o accelerare finală a electronilor lenți; pe ecranul fluorescent nu sunt vizibili decât electronii de energie mare. Pe suprafața eșantionului are loc atât împrăștierea elastică cât și împrăștierea inelastică a electronilor. Electronii împrăștiați inelastic au energie mai joasă, sunt împrăștiați într-un interval unghiular larg și produc o iluminare omogenă de fond a ecranului fluorescent. Pentru a împiedica electronii împrăștiați inelastic să ajungă la ecranul fluorescent, se aplică o tensiune mică negativă pe grila din mijloc. Curentul de emisie variază cu energia primară a electronilor însă se folosește o stabilizare electronică pentru a se menține la valoarea de aproximativ $1 \mu\text{A}$. Împrăștierea în energia electronilor este de aproximativ $0,5$ eV și se datorează în principal distribuției termice a electronilor după energie. Diametrul fascicului primar este de ordinul 1 mm. Instalația de DEL prezentată în Fig. 2.34 se utilizează pentru studiul suprafețelor cristaline perfecte, curate. În cazul când există atomi adsorbiți pe suprafață, pentru studiul acestor suprafețe se utilizează instalații de DEL mai complexe și cu sistem de achiziție de date mai performant. În afara DEL o a doua tehnică utilizată pentru studiul suprafețelor ca importanță este difracția prin reflexia electronilor rapizi (DRER), în literatura străină RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction). Fasciculul de electroni de energie înaltă (10 – 100 keV) cade razant, sub un unghi de incidență de 3 – 5° , pe suprafața eșantionului și fasciculul difractat este observat la unghiuri similare pe un ecran fluorescent, așa cum se reprezintă pe Fig. 2.35.

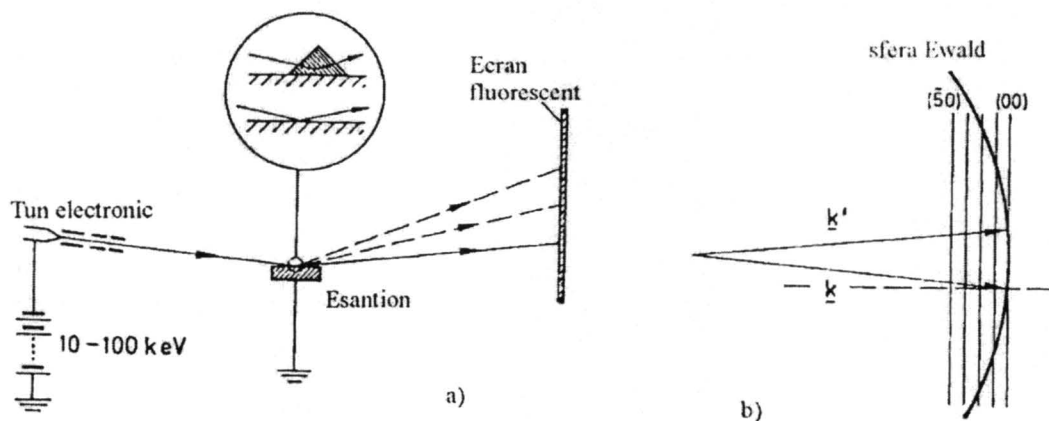


Fig. 2.35

Tunul electronic utilizat în DRER este ceva mai complex decât cel utilizat în DEL și în general se utilizează lentile magnetice pentru focalizare deoarece acestea sunt mai eficiente pentru electronii de viteză mare. Pentru obținerea fasciculelor de electroni de energie mare sunt necesare surse de alimentare de putere mare. Nu este necesară sursă de tensiune înaltă pentru ecranul fluorescent deoarece energia primară a electronilor este suficientă pentru a produce fluorescență după reflexie. În DRER nu este necesară filtrarea electronilor împrăștiați inelastic deoarece aceștia au energie mult prea mică față de fasciculul difractat. Deoarece distanța dintre tunul electronic și eșantion precum și distanța dintre eșantion și ecranul fluorescent poate fi de ordinul a 50 cm, DRER permite o mare flexibilitate a condițiilor de lucru, în particular ea se folosește pentru studiul in situ al suprafețelor materialelor obținute prin epitaxia cu fascicule moleculare. Diagrama de difracție a DRER este diferită de cea a DEL. Vom discuta aceste probleme în detaliu în paragrafe separate.

2.16. Suprafața unui material

Deoarece în cele ce urmează vom prezenta studiul suprafețelor materialelor prin metode de difracție, vom prezenta în acest paragraf câteva noțiuni fundamentale utilizate în studiul suprafețelor. Atomii de la suprafață nu mai au atomi vecini în zona de deasupra suprafeței, condițiile lor de echilibru se modifică, ceea ce determină modificarea pozițiilor acestora și structura suprafeței nu va mai fi în general aceeași cu structura din volum. Distorsiunea configurației atomilor la suprafață față de cea din volum va fi diferită la metale față de semiconductori. În metale electronii sunt cuasiliberi și legătura chimică nu este direcționată pe când în semiconductorii cu legătură tetraedrică (Ge, Si, InP etc) legătura chimică este direcționată. De aceea ruperea legăturilor atomice la suprafață are un efect mult mai mare asupra configurației atomilor la suprafața unui semiconductor. Câteva moduri în care se pot rearanja atomii la suprafață sunt prezentate în Fig. 2.36.

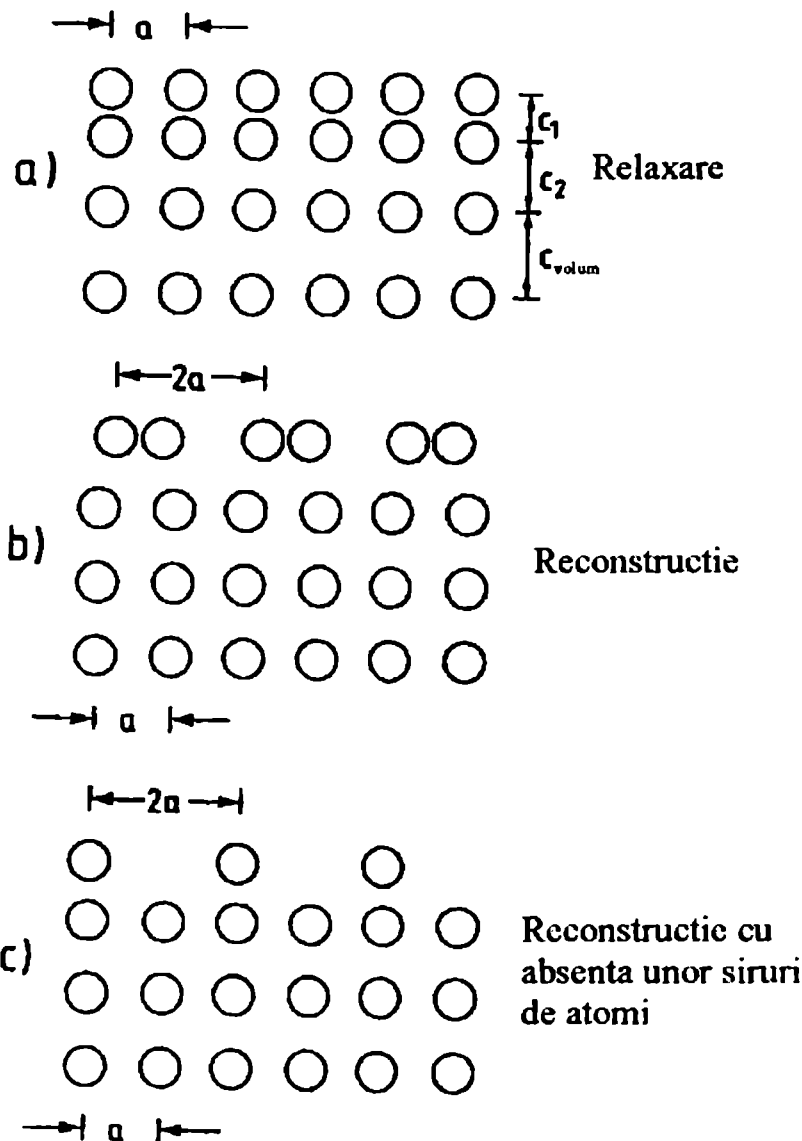


Fig. 2.36

În Fig. 2.36.a se prezintă cazul când poate avea loc o compresie (sau o dilatare), normală pe suprafață, a intervalelor dintre straturile de deasupra. Această modificare se numește relaxare. În acest caz rețeaua bidimensională de la suprafață are aceeași periodicitate ca cea din volum. În Fig. 2.36.b se prezintă cazul când are loc o deplasare a atomilor pe suprafață, ceea ce determină modificarea periodicității paralelă cu suprafața. Celula unitate de la suprafață are dimensiuni diferite față de proiecția celulei unitate din volum. Acest mod de rearanjare a atomilor se numește reconstrucție. De asemenea, se poate întâmpla ca

atomi sau șiruri întregi de atomi să lipsească în stratul de la suprafață așa cum se reprezintă în Fig. 2.36.c. De asemenea, și această modificare a suprafeței se numește reconstrucție. Aranjarea atomilor pe suprafața (110) clivată, curată, a GaAs, în cazul ideal denumit și nereconstruită, adică atunci când nu s-ar produce nici o rearanjare a atomilor la suprafață față de situația din volum este reprezentată în Fig. 2.37.a. În Fig. 2.37.b se reprezintă suprafața clivată reală, relaxată. Pozițiile atomilor pe suprafață sunt distorsionate față de cele din volum. Atomii de As din stratul de la suprafață se deplasează puțin în sus iar atomii de Ga din stratul de la suprafață se deplasează puțin în jos, astfel că legăturile Ga–As în stratul de la suprafață sunt înclinate cu 27° față de planul următorului strat atomic din volum. Lungimile legăturilor Ga–As se modifică foarte puțin, astfel că suprafața clivată (110) a GaAs este o suprafață relaxată. Cu linie punctată este reprezentată pe figură celula elementară.

Ga As (110) – (1×1)

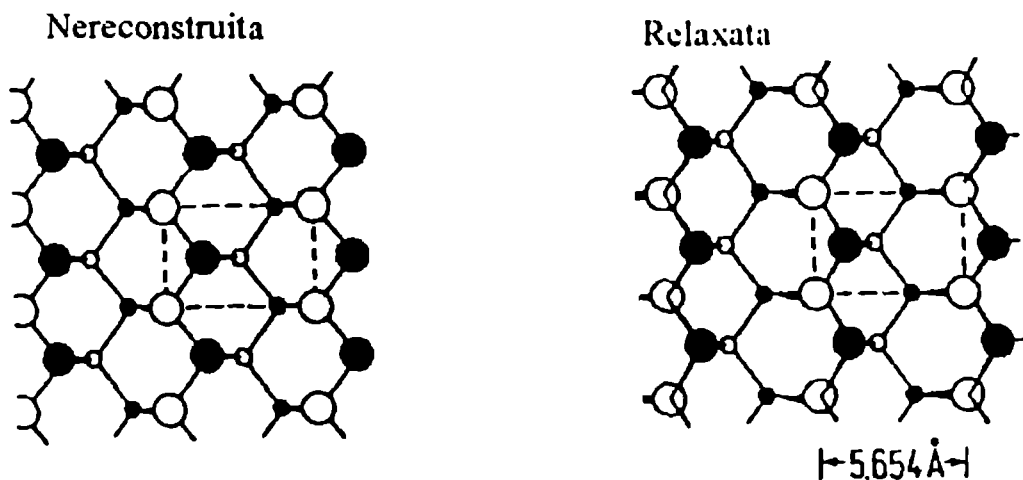


Fig. 2.37

Pe Fig. 2.38.a este reprezentată suprafața ideală (111) a siliciului, iar pe Fig. 2.38.b este reprezentată suprafața (111) a Si clivat în vid ultraînalt, deci suprafața reală. La suprafața siliciului are loc o reconstrucție deoarece atomii se rearanjează prin deplasare pe suprafață. Această suprafață reconstruită se numește suprafață (2×1) deoarece periodicitatea rețelei suprafeței în direcția $[0\bar{1}1]$ este dublă față de a rețelei substratului. Dacă notăm cu $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ vectorii rețelei bidimensionale a substratului și cu $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*$ vectorii rețelei suprafeței, reconstruite se poate scrie

$$\vec{a}_1^* = t_{11}\vec{a}_1 + t_{12}\vec{a}_2$$

$$\vec{a}_2^* = t_{21}\vec{a}_1 + t_{22}\vec{a}_2$$

sau

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$$

Si (111) – (2×1)

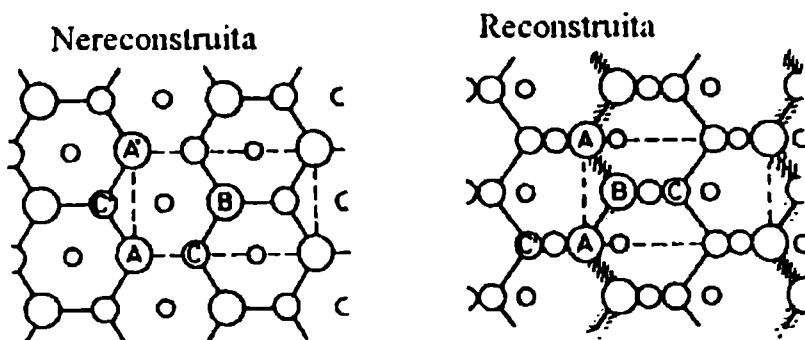


Fig. 2.38

Unde T este o matrice 2×2

$$T = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix}$$

Raportul dintre aria $A^* = |\vec{a}_1^* \times \vec{a}_2^*|$ a celulei unitate a suprafeței și aria $A = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ a celulei unitate bidimensionale a substratului este

$$A^* = A \det T$$

$$\det T = \frac{|\vec{a}_1^* \times \vec{a}_2^*|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}$$

$\det T$ caracterizează relația dintre rețeaua suprafeței și rețeaua substratului. Dacă notăm cu $M(hkl)$ suprafața substratului atunci suprafața reconstruită se caracterizează simbolic prin $M(hkl)(\det T)$. Dacă $\vec{a}_1^* \parallel \vec{a}_1, \vec{a}_2^* \parallel \vec{a}_2$, se poate scrie $\vec{a}_1^* = m\vec{a}_1, \vec{a}_2^* = n\vec{a}_2$, atunci scriem $M(hkl)(m \times n)$. De exemplu suprafața reconstruită a Si prezentată pe figură se scrie Si(111)(2 × 1). Aceasta este notația dacă celula unitate a rețelei bidimensionale este celula primitivă. Dacă celula unitate este centrată atunci se scrie $M(hkl) c(m \times n)$. De asemenea, dacă există o înclinare a rețelei suprafeței cu un unghi α față de planul substratului, atunci se scrie, de exemplu pentru celula elementară centrată, $M(hkl) c(m \times n) \alpha$. Există de asemenea anumite denumiri care se dau rețelei suprafeței în funcție de valoarea lui $\det T$. Dacă $\det T$ este un număr întreg, atunci rețeaua suprafeței reconstruite se numește rețea simplă, dacă $\det T$ este un număr rațional (de exemplu 4/3), rețeaua suprafeței se numește rețea coincidentă, dacă $\det T$ este un număr irațional, rețeaua suprafeței se numește rețea incoerentă. Revenind la structura suprafeței (111) a Si prezentată în Fig. 2.38.b menționăm că atomii de siliciu se rearanjează astfel pe suprafață (după clivare) astfel încât legăturile "antilegătură" (denumite în literatura străină "dangling") pot forma lanțuri zig-zag de legături π , similare cu lanțurile lungi ale moleculelor organice. Pe o suprafață reală există întotdeauna defecte. Defectele punctuale (sau zero-dimensionale) sunt atomi, sau grupuri de atomi, adsorbiți, trepte și vacanțe. Atomii adsorbiți pot fi situați deasupra stratului de la suprafață sau pot fi încorporați inițial în stratul de la suprafață. Suprafața reconstruită cu atomii adsorbiți este reprezentată în Fig. 2.39.b pentru cazul când superstructura dată de atomii adsorbiți este o rețea simplă, pe Fig. 2.39.c pentru cazul când rețeaua este coincidentă iar pe Fig. 2.39.d pentru cazul când rețeaua este incoerentă. Pentru comparație pe Fig. 2.39.a este reprezentată suprafața reconstruită pentru cazul când atomii de bază de la suprafață s-au deplasat așa cum se prezintă pe figură.

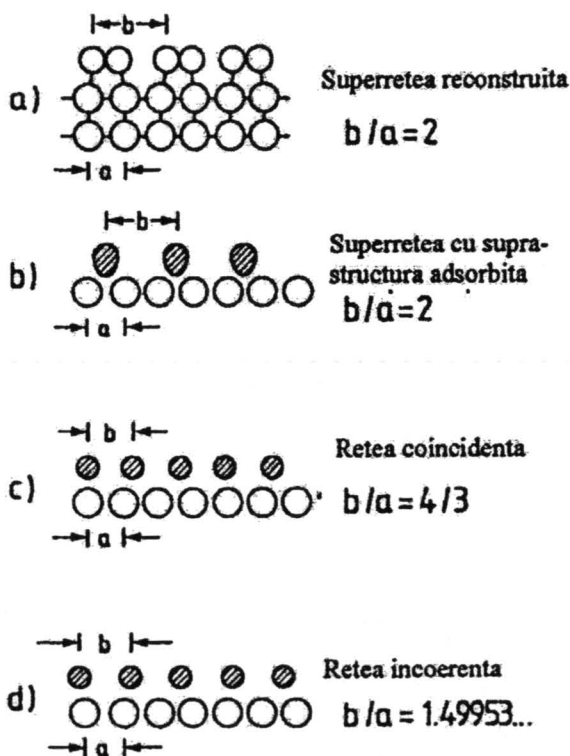


Fig. 2.39

Treapta este un defect liniar (unidimensional) care separă două terase. Alte defecte sunt dislocațiile. Spre deosebire de semiconductori, la suprafața unui metal nu există în mod uzual legături unidirecționale. Se consideră că la suprafața metalului se formează dipoli electrici așa cum se reprezintă schematic pe Fig. 2.40. Electronii dintr-o celulă Wigner-Seitz, reprezentată pe Fig. 2.40.a cu pătrățele, asigură neutralitatea electrică a celulei (cu miezuri sunt reprezentați ionii, pozitivi, situați în centrele celulelor). La suprafață are loc o redistribuire a electronilor după linia punctată, pentru micșorarea energiei cinetice a acestora, adică distribuția electronilor la suprafață tinde să fie netedă. Acest fenomen

conduce la apariția unor dipoli electrici, care deplasează ionii din pozițiile lor spre interior; apare astfel o suprafață relaxată. În Fig. 2.40.b se reprezintă cazul apariției unui dipol electric la o treaptă.

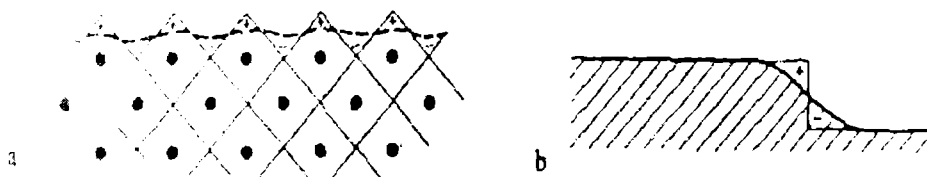


Fig. 2.40

2.17. Studiul suprafețelor materialelor prin difracția electronilor lenți

Rețeaua reciprocă a unei rețele bidimensionale cu vectorii celulei primitive $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ este constituită din tije perpendiculare pe planul $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ care este de asemenea și planul $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$ al rețelei reciproce. Punctele în care aceste tije interesează planul rețelei reciproce $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$ se găsesc cu ajutorul vectorilor de translație $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ pornind din punctual de origine. Intersecția sferei Ewald cu aceste tije ale rețelei reciproce (de exemplu punctual A pe figura 2.41.a) determină direcția razelor difractate care dau o interferență constructivă, adică un punct pe diagrama de difracție.

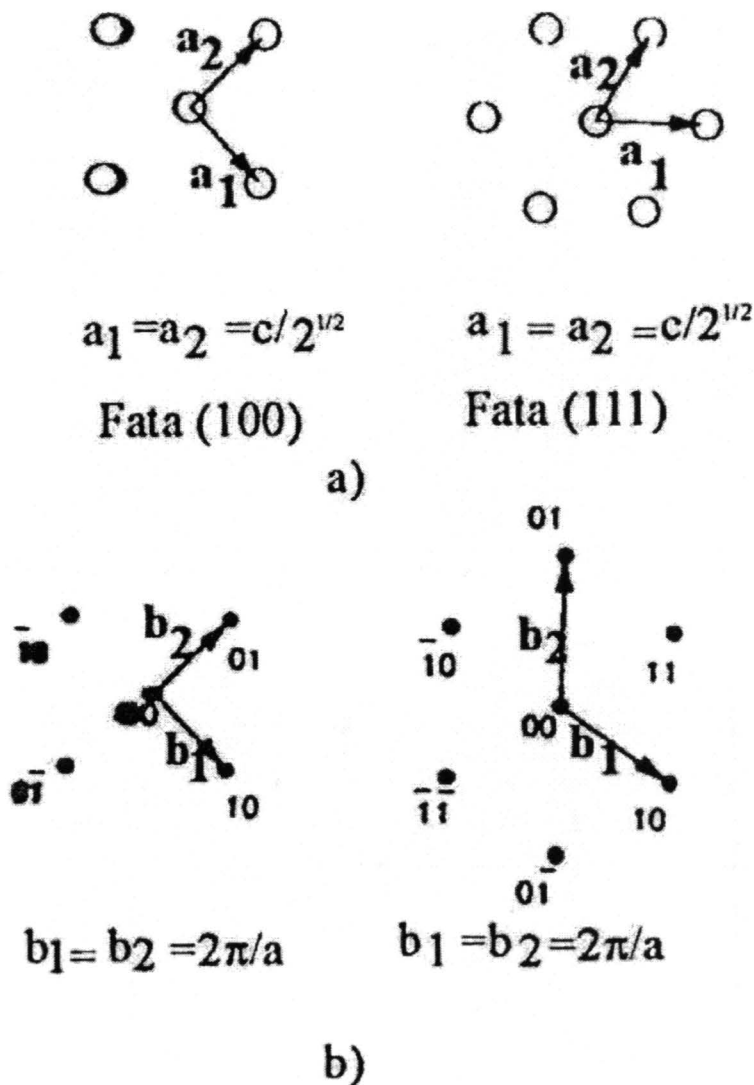


Fig. 2.42

Să luăm ca exemplu nichelul care are rețeaua Bravais cfc cu constanta rețelei egală cu $a = 0,352$ nm. Celula primitivă bidimensională a rețelei cfc este un pătrat cu latura $a' = a/\sqrt{2} = 0,249$ nm. Modulele vectorilor fundamentali ai rețelei reciproce sunt $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 2\pi/a' = 25,2$ nm⁻¹. Reflexiile (h, k) accesibile experimental corespund nodurilor rețelei reciproce incluse în proiecția sferei Ewald pe suprafața $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$ care satisfac relația

$$(h^2 + k^2)(2\pi / a')^2 \leq (2\pi / \lambda)^2$$

Pentru valorile de mai sus se obține condiția $h^2 + k^2 \leq 2,5$. Deci nu pot fi vizualizate decât reflexiile de tip 01 și 11. Sunt în total 9 asemenea reflexii $(10, \bar{1}0, 01, 0\bar{1}, 11, \bar{1}\bar{1}, \bar{1}1, 1\bar{1}, \bar{1}\bar{1})$ dacă includem și reflexia speculară 00. S-a evaluat lungimea de undă a electronilor la valoarea $\lambda \text{ (nm)} = 1,226/\sqrt{V} = 0,098 \text{ nm}$ pentru $V = 196$ volți. Pentru fața (111) a Ni se obțin rezultate similare, așa cum se reprezintă pe Fig. 2.42. Pe figura 2.43 se prezintă diagramele de difracție pentru suprafața (100) a Ni curată (a), expusă în atmosferă de oxigen (b) și expusă timp îndelungat în atmosferă de oxigen (c).

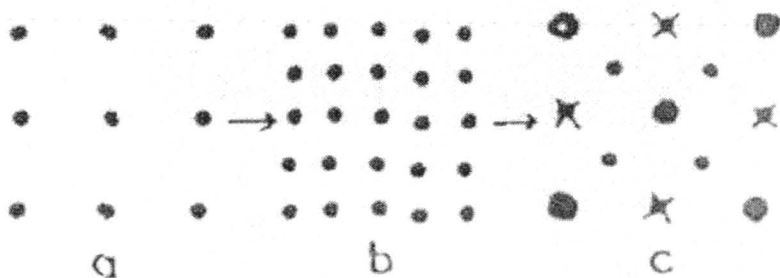


Fig. 2.43

Se observă din Fig. 2.43.b că vectorii rețelei reciproce se reduc la jumătate atunci când suprafața este contaminată cu oxigen față de cazul când aceasta este curată (Fig. 2.43.a). Aceasta înseamnă că rețeaua directă reconstruită în cazul contaminării cu oxigen are constanta de rețea dublă față de cazul suprafeței curate, adică se depun în ambele direcții câte un atom de oxigen din doi în doi atomi de nichel (a se vedea Fig. 2.39.b) și revine pe suprafață un atom de oxigen la patru atomi de nichel. Mai interesantă apare figura 2.43.c. Pentru interpretarea acestei diagrame de difracție facem două ipoteze asupra structurii suprafeței, reprezentate în Fig.2.44.a și b.

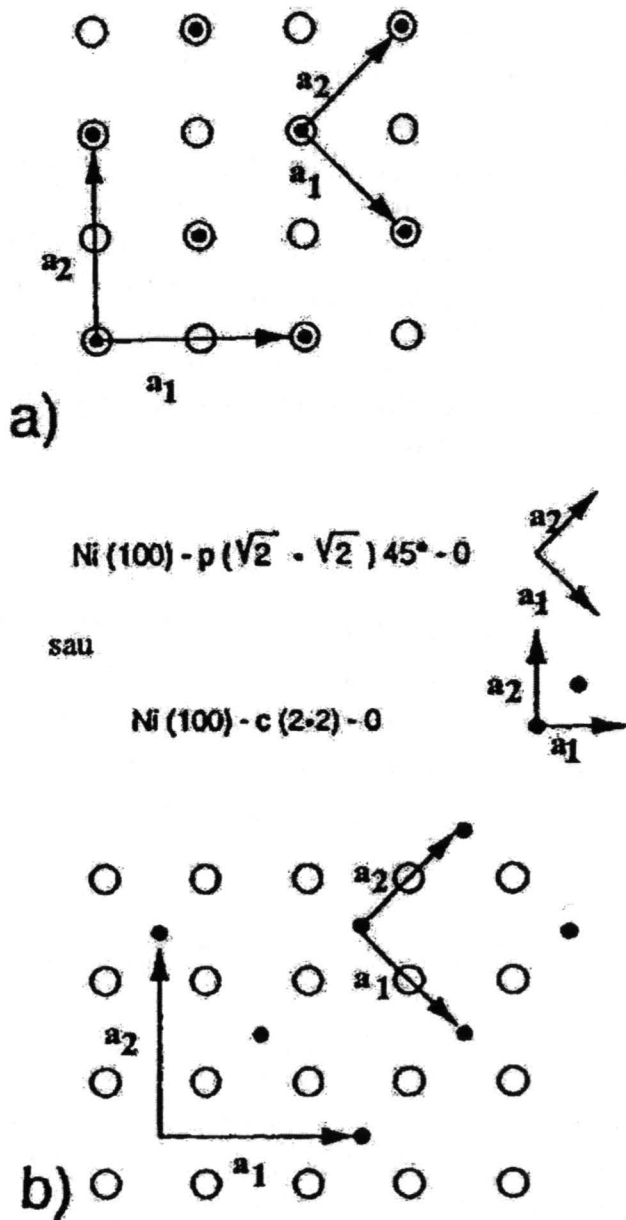


Fig. 2.44.

În Fig. 2.44.a se presupune că se depune un atom de oxigen din doi în doi atomi de nichel. Celula unitate este un pătrat cu baza formată dintr-un atom de oxigen situat în 0,0 și doi atomi de nichel situați unul în 0,0 și celălalt în $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$. Factorul de structură al bazei este

$$F(h, k) = f_O + f_{Ni}(1 + e^{i\pi(h+k)})$$

Acest factor de structură conduce la două categorii de spoturi: unele intense în care intensitatea radiației difractate este $I = (f_O + 2f_{Ni})^2$ care se obțin pentru $h + k =$ număr par și altele slabe în care $I = f_O^2$ care se obțin pentru $h + k =$ număr impar. A doua ipoteză este reprezentată în Fig. 2.44.b: un atom de oxigen se depune în centrul pătratului format din patru atomi de nichel. Celula unitate este de asemenea un pătrat cu baza formată dintr-un atom de oxigen situat în 0,0 și doi atomi de nichel situați în 0, 1/2 și 1/2, 0. Factorul de structură este dat de expresia

$$F(h, k) = f_O + f_{Ni}(e^{i\pi k} + e^{i\pi h})$$

Acest factor de structură conduce la trei tipuri de intensități ale spoturilor de difracție :

a) h și k sunt numere impare, $I = (f_O - 2f_{Ni})^2$, b) h și k sunt numere pare, $I = (f_O + 2f_{Ni})^2$, c) h și k sunt de parități opuse, $I = f_O^2$. Această ipoteză este compatibilă cu diagrama reprezentată în Fig. 2.44.c, cu următoarele simboluri: a) $\times$; b) cerc mare (plin); c) punct. Prin urmare suprafața nichelului cu atomi de oxigen adsorbiți (în urma unei expunerii îndelungate în atmosferă de oxigen) este cea reprezentată în Fig. 2.43.b. Prin DEL se pot pune de asemenea în evidență defectele de pe suprafață. Cea mai simplă stare este o rețea ordonată de terase separate prin trepte, care poate apare pe suprafața unui semiconductor clivat sau pe suprafața unui metal orientată slab. O asemenea rețea de terase se pune în evidență simplu prin despicarea spoturilor din diagrama DEL. Așa cum se reprezintă pe Fig. 2.45 notăm cu l înălțimea unei trepte a terasei și cu Na lungimea unei terase dintre două trepte (N este numărul atomilor din terasă și a este constanta rețelei cristaline). Prin urmare rețeaua de terase, care are perioada Na , se suprapune peste rețeaua cristalină, care are perioada a .

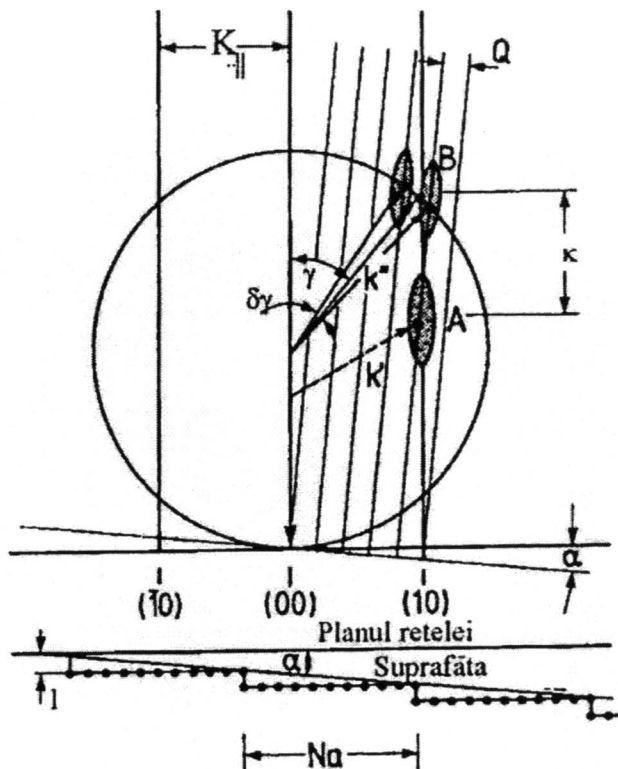


Fig. 2.45

Pe figură este de asemenea construită sfera Ewald. Există două seturi de bare reprezentând rețelele reciproce ale suprafeței cristaline și ale rețelei de terase. Barele rețelei cristaline a suprafeței sunt separate prin $K_{||} = 2\pi/a$, unde $\vec{K}_{||}$ este vectorul respectiv al rețelei reciproce, iar barele rețelei de terase sunt separate între ele prin distanța $Q = 2\pi/Na$. Cele două seturi de plane sunt înclinate între ele cu unghiul α care este unghiul dintre planul suprafeței de terase și planul suprafeței expuse, așa cum se observă pe figură. Spoturile de difracție apar acolo unde sfera Ewald intersectează barele rețelei reciproce.

În cazul de față când avem două rețele de bare, care se suprapun, această condiție trebuie îndeplinită pentru ambele seturi de bare simultan. Dacă vectorul de undă $\vec{k}$ al electronului primar are o asemenea lungime astfel încât vectorul de undă $\vec{k}'$ al electronului împrăștiat ($k' = k$) are vârful în punctual A de pe figură unde se intersectează cele două sisteme de bare (acest punct se află pe suprafața sferei Ewald de rază $k = k'$; nu este desenată această sferă pe figură), atunci în diafragma de difracție apare un singur spot Bragg. Dacă vectorul de undă al electronului primar are o valoare mai mare astfel încât vectorul $\vec{k}''$ al electronului

împrăștiat intersectează bara rețelei cristaline în punctual B, care este un punct al sferei Ewald corespunzătoare (de rază $k = k''$) atunci cele două bare ale rețelei de terase situate de o parte și de alta a barei rețelei cristaline intersectează sfera Ewald în două puncte diferite astfel că pe ecranul fosforescent apar două spoturi separate. Unghiul dintre cele două spoturi se determină din relația

$$\delta\gamma = \frac{Q}{k'' \cos \gamma} = \frac{Q}{k \cos \gamma} = \frac{\lambda}{Na \cos \gamma}$$

Prin urmare, lărgimea Na a unei terase se găsește dacă se determină tensiunea primară (corespunzătoare lungimii de undă λ a electronului) la care un spot DEL la unghiul de împrăștiere γ se despică în două componente. În accord cu relația de mai sus, din măsurarea unghiului de despicare $\delta\gamma$ se determină Na . Pentru a determina înălțimea l a treptei se măsoară energiile E' (la care apare un singur spot, punctual A pe figură) și E'' (la care spotul se despică în două, punctul B pe figură). Având în vedere Fig. 2.45 se poate scrie

$$2n\kappa = \sqrt{|\vec{k}|^2} + k''_{\perp}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$2n\kappa = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} + \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} - |\vec{K}_{\parallel}|^2}$$

unde $k''_{\perp}$ este componenta normală a vectorului de undă împrăștiat $\vec{k}''$. Unghiul α se poate găsi din relația

$$\frac{Q}{2\kappa} = \frac{2\pi}{2\kappa Na} = \sin \alpha \approx \tan \alpha = \frac{l}{Na}$$

$$2\kappa = \frac{2\pi}{l}$$

În final se obține

$$n \frac{2\pi}{l} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} + \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} - |\vec{K}_{\parallel}|^2}$$

Scriind această ultimă relație pentru două valori ale energiei E_n (una pentru care apare un singur spot, și cealaltă pentru care spotul se despică în două), din

aceste două ecuații se determină înălțimea l a treptei. Pentru spotul DEL, 00, cu $K_{||} = 0$, există relația simplă

$$E_n(0,0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(n \frac{\pi}{l} \right)^2 ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Alte defecte care pot fi puse în evidență în diagrama DEL sunt defectele de fațetare. Fațetarea constă în formarea de noi plane cristaline, care sunt înclinate față de suprafața originală. Fenomenul apare ca urmare a tratamentului termic chiar pe suprafețe curate, datorită tendinței cristalului de a-și micșora energia liberă a suprafeței prin formarea de noi plane cu diverse orientări cristalografice. Aceste fațete dau o diagramă DEL secundară cu distanța dintre spoturi diferită de cea dată de diagrama suprafeței normale. Barele rețelei reciproce ale acestor fațete sunt mult înclinate față de cele ale suprafeței normale. Spotul (00) originar de la fațete se va găsi la distanță de spotul (00) al fascicului normal. În ambele cazuri, cu creșterea energiei fascicului primar de electroni toate celelalte spoturi se deplasează continuu către spotul (00) a cărui poziție rămâne fixă. Construind sfera Ewald ca în Fig. 2.45 se poate determina unghiul de înclinare al fațetelor.

2.18. Studiul suprafețelor prin difracția prin reflexie a electronilor rapizi

Am menționat în paragraful 2.16 că difracția electronilor rapizi este o metodă flexibilă în sensul că distanțele dintre sursă, eșantion și ecranul fluorescent pot fi de ordinul a 50 cm, ceea ce dă posibilitatea ca această metodă să fie utilizată cu succes la studiul in situ al suprafețelor materialelor. Vom prezenta în acest paragraf utilizarea acestei metode în cazul depunerii prin epitaxia cu fascicule moleculare a aluminiului monocristalin peste un strat de GaAs monocristalin. Schema instalației DRER este reprezentată în Fig. 2.35. Atât arsenura de galiu cât și aluminiu sunt cristale cubice cu fețe centrate cu constantele de rețea $a(\text{GaAs}) = 0,5635 \text{ nm}$, $a(\text{Al}) = 0,405 \text{ nm}$. Celula elementară a GaAs conține un atom de As situat în 000 și un atom de Ga situat în $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Prin epitaxia cu fascicule moleculare se pot depune strate atomice. Controlul planeității acestor strate se face prin DRER. Pe suprafața (001) a monocristalului GaAs se depune epitaxial aluminiu. Aluminiu va crește de asemenea sub formă de monocristal cu fața (001) peste fața (001) a GaAs însă, așa cum vom vedea mai jos, cu condiția ca axele [100] ale GaAs și Al să formeze între ele un unghi de 45° . Fața (001) a GaAs este reprezentată în Fig. 2.46.a. Așa cum am observat și în paragrafele precedente fața (001) a unui cristal cfc are celula elementară pătrată centrată. Însă în spațiul bidimensional nu există o asemenea rețea Bravais. De aceea se ia ca celulă unitate celula pătrată cu latura $a/\sqrt{2}$. Laturile sale sunt paralele cu axele [110] și $[\bar{1}10]$.

Așa cum se reprezintă pe Fig. 2.46.b atomii de Al, depuși prin epitaxie, se inserează în poziții situate între atomii de As cu condiția ca densitățile superficiale ale atomilor de aluminiu și de arseniu să se conserve. Densitatea superficială a atomilor de aluminiu depuși prin epitaxie trebuie să fie aceeași cu cea din aluminiu masiv. Prin urmare $n_s(\text{Al})/n_s(\text{As}) = a^2(\text{GaAs})/a^2(\text{Al}) = 1,936 \approx 2$. Atomii de Al depuși pe fața (001) a GaAs formează o rețea pătrată cu latura celulei unitate egală cu $a/\sqrt{2}$. Muchiile acestei rețele sunt paralele cu axele [100] și [010] ale rețelei de GaAs și deci formează un unghi de 45° cu muchiile rețelei de GaAs, așa cum am specificat mai sus.

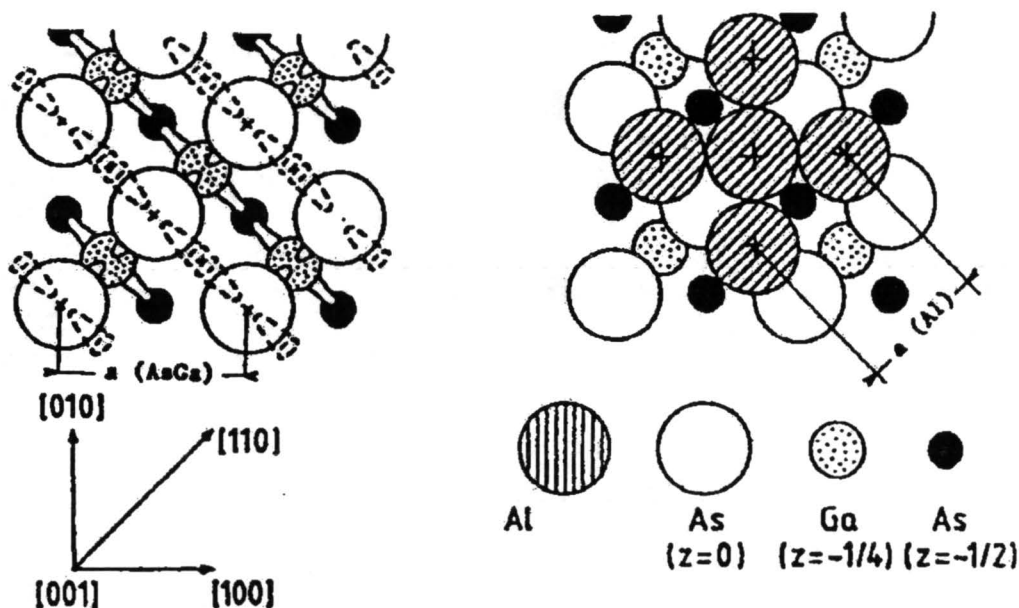


Fig. 2.46

În aluminiu masiv distanța care separă doi atomi aflați în contact este $a(\text{Al})/\sqrt{2} = 0,2864 \text{ nm}$, pe când în stratul epitaxial această distanță este $a(\text{GaAs})/\sqrt{2} = 0,2871 \text{ nm}$. Prin urmare pentru acordarea (potrivirea) constantei rețelei, aluminiu epitaxial suferă o constrângere $\Delta a/a = -1,6\%$. Așa cum am menționat și în paragrafele anterioare rețeaua reciprocă a unei rețele bidimensionale este o rețea formată din bare perpendiculare pe suprafață. Intersecțiile acestor bare cu planul suprafeței eșantionului dau o rețea pătrată caracterizată de parametrii $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 2\pi/a'$. Pentru fața (001) a GaAs

$$|\vec{b}_1| = \frac{2\pi}{a(GaAs)/\sqrt{2}} = 15,7 \text{ nm}^{-1}$$

$\vec{b}_1$ este paralel cu șirul [110]. Rețeaua reciprocă corespunzătoare pentru aluminiu depus epitaxial pe această suprafață este caracterizată de asemenea de o rețea pătrată cu $|\vec{b}_1'| = 22,3 \text{ nm}^{-1}$, $\vec{b}_1$ este paralel cu șirul [100]. Pentru lungimea de undă asociată electronului, ($= 0.012 \text{ nm}$, raza sferei Ewald este $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda = 520 \text{ nm}^{-1}$, de 20 de ori mai mare decât lungimea vectorului rețelei reciproce. Datorită acestei diferențe de dimensiuni, la incidență razantă sfera Ewald este practic tangentă la bara ce trece prin origine (Fig.2.47). Spotul 00 de reflexie speculară va avea deci formă alungită și se va găsi în planul de incidență cu axa mare perpendiculară pe planul eșantionului (acest plan de incidență este reprezentat în Fig. 2.47.a). Dacă suprafața este rugoasă electronii razanți traversează micile cristalite prismatice (Fig. 2.35 sus) care sunt tridimensionale și diagrama de difracție este formată din puncte deoarece și rețeaua reciprocă a rețelei directe tridimensionale este formată din puncte și nu din bare cum este formată rețeaua reciprocă a rețelei bidimensionale.

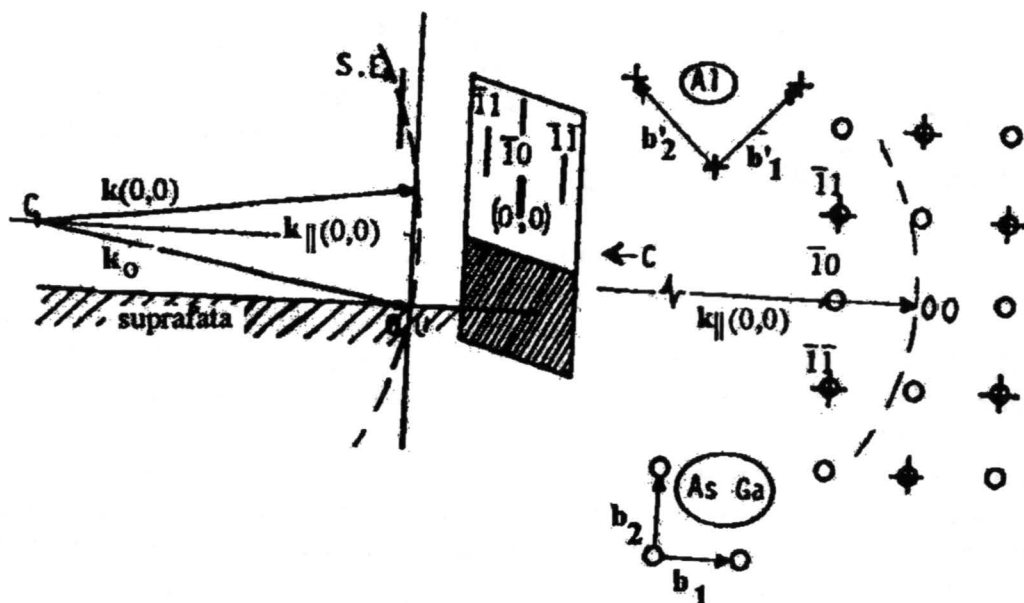


Fig. 2.47

Prin urmare diagrama DRER este sub formă de linii (spoturi alungite) atunci când suprafața este netedă, perfect plană, și sub formă de puncte atunci când suprafața prezintă asperități. Planul de incidență vertical conține șirul $[110]$ al planului (001) orizontal al GaAs. Pe Fig. 2.47.b se reprezintă în planul eșantionului nodurile rețelei reciproce ale suprafeței (001) ale GaAs precum și cele ale rețelei reciproce a Al (100) depus epitaxial peste GaAs. Pe ecran se vizualizează intersecțiile sferei Ewald cu diversele bare ale rețelei reciproce. Pentru arseniu și aluminiu apar două spoturi simetrice $\bar{1}1$ și $1\bar{1}$ (utilizând vectorii $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ai rețelei bidimensionale a arsenicului pe suprafața (100) a GaAs.). Pentru arsenic apare și linia $\bar{1}0$ (care este interzisă pentru aluminiu). Să calculăm unghiul, în planul orizontal al eșantionului, dintre spotul de reflexie speculară și primul spot de difracție (obținute pe suprafața GaAs neacoperit și apoi acoperit cu aluminiu). În raport cu direcția $\vec{k} (0,0)$ unghiul α relativ la unul din cele două spoturi simetrice este dat de expresia

$$\alpha = \tan \alpha = \frac{|\vec{b}|}{|\vec{k}_o|} = 0,03rd = 1^\circ 73$$

Pe Fig. 2.48 se reprezintă suprafața (100) a GaAs reconstruită. Până aici ne-am referit la suprafața ideală (nereconstruită) a GaAs, adică situația în care atomii de la suprafață își păstrează pozițiile pe care le aveau în cristalul masiv. În realitate atomii de la suprafață se rearanjează astfel ca să ocupe poziții de energie minimă și apare o suprafață reconstruită. În stratul de la suprafață atomii de arseniu se deplasează în sus iar atomii de galiu se deplasează în jos. În plus, atomii de arseniu se deplasează și pe direcție orizontală și formează o superețea cu perioada dublă în direcția $[1\bar{1}0]$ și cu perioada de 4 ori mai mare în direcția $[110]$ față de celula elementară a suprafeței ideale. De aceea suprafața reconstruită a GaAs se notează 2×4 . Pe Fig. 2.4.ba este reprezentată și rețeaua reciprocă a acestei suprafețe.

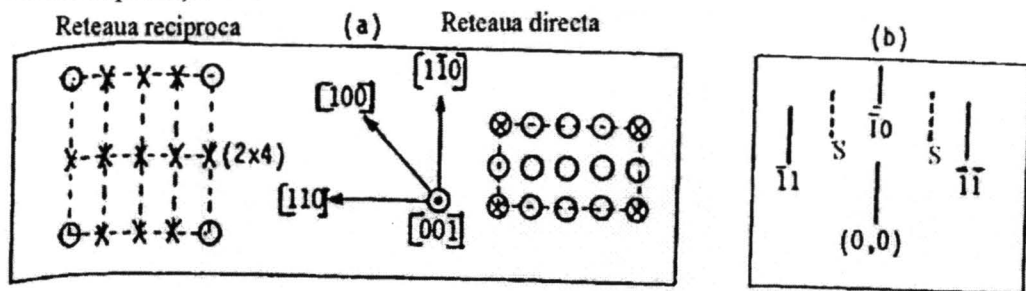


Fig. 2.48

Diagrama de difracție, care este condiționată de rețeaua reciprocă (un spot de pe diagrama de difracție corespunde unui nod din rețeaua reciprocă) va prezenta pentru suprafața reconstruită spoturi în plus. De exemplu, dacă fasciculul incident este pe direcția $[110]$ atunci vor apare două spoturi satelit mai puțin intense, unul între spoturile $(\bar{1}1)$ și $(\bar{1}0)$ iar altul între spoturile $(\bar{1}0)$ și $(\bar{1}\bar{1})$, notate pe Fig. 2.48.b cu S. Dacă se rotește suprafața cu 90° în jurul axei sale atunci apar câte trei sateliți de o parte și de cealaltă (așa după cum rezultă și din rețeaua reciprocă). O comportare interesantă a DRER este aceea că intensitatea spotului central (de reflexie speculară) variază sinusoidal cu fracțiunea η de acoperire a substratului, așa cum se reprezintă pe Fig. 2.49. Ea este maximă atunci când numărul n de monostraturi depuse este întreg și trece printr-un minim atunci când $\eta = n + 1/2$. Pentru a explica această comportare să urmărim figura 2.50. Razele 1 și 2 reflectate specular pe o terasă sunt în fază deoarece nu există nici o diferență de drum între ele. Însă între raza 1 reflectată de o terasă și raza 3 reflectată de o vale există o diferență de drum egală cu $2l\sin\alpha$, unde α este unghiul de incidență razantă și l este înălțimea unui monostrat. Scriind relația $2l\sin\alpha = \eta\lambda$, cu ajutorul ei se poate explica comportarea oscilatorie a intensității spotului central.

Lungimea de coerență. Există o lungime de coerență sau o rază de coerență care reprezintă distanța maximă dintre doi atomi de pe suprafața cristalului pe care cade fasciculul de electroni astfel încât să dea o diagramă de difracție. Atomii situați în afara lungimii (razei) de coerență nu dau diagramă de difracție. Fasciculul primar de electroni deviază de la unda plană ideală $A_{exp}(i\vec{k}\vec{r})$ și este o mixtură de unde cu energii și direcții ușor diferite între ele. Deviația în energie este determinată de lărgimea termică energetică finită, (E) 500 meV, iar deviația de la direcția ideală este determinată de împrăștierea unghiulară 2β a fasciculului.

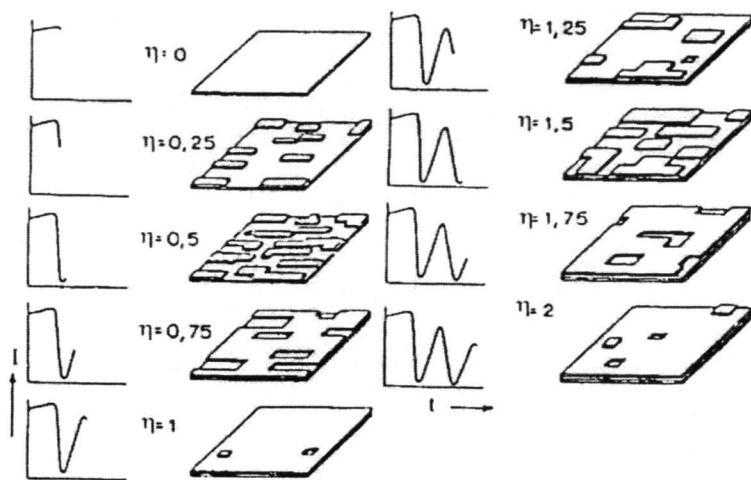


Fig. 2.49

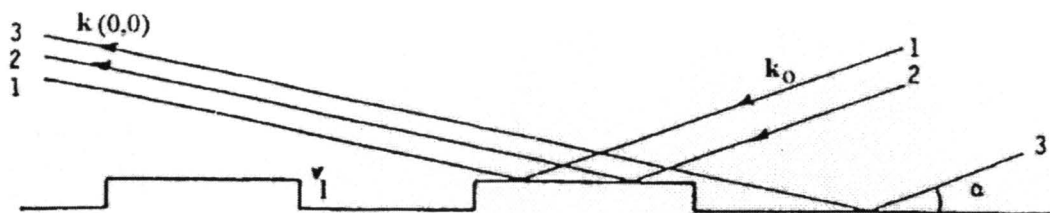


Fig. 2.50

Electronii care cad pe suprafața cristalului au o ușoară variație aleatorie în fază. Dacă două spoturi de pe suprafață se află la distanță mare între ele, undele incidente nu pot fi considerate că sunt coerente în fază și ca atare undele corespunzătoare împrăștiate nu vor produce diagramă de difracție. Există o distanță minimă dintre atomi, numită lungime de coerență la care se poate considera că pe aceștia cade o undă plană simplă. Coerența este limitată de doi factori: lărgimea finită, ΔE , în energie a electronului, care determină incoerența temporală și împrăștierea unghiulară 2β , a fascicului, care determină incoerența spațială. Având în vedere că $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ se obține pentru lărgimea energiei expresia

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{m} k \Delta k$$

Substituind $\hbar^2 k / m = 2E / k$ se obține pentru nedeterminarea în vectorul de undă datorită incoerenței în timp expresia

$$\Delta k^{(t)} = k \frac{\Delta E}{2E}$$

iar pentru componenta paralelă cu suprafața, la incidentă normală

$$\Delta k_{\parallel}^{(t)} = k\beta \frac{\Delta E}{E}$$

Se presupune că β are valoare foarte mică.

Nedeterminarea în componenta paralelă cu suprafața datorată unghiului, 2β , de împrăștiere al fascicului de electroni (incoerența spațială) este dată de expresia

$$\Delta k_{\parallel}^{(s)} \approx 2k\beta$$

Cele două contribuții sunt independente astfel că nedeterminarea totală în $k_{\parallel}$ este

$$\Delta k_{\parallel} = \sqrt{(\Delta k_{\parallel}^{(t)})^2 + (\Delta k_{\parallel}^{(s)})^2}$$

Utilizând relația de incertitudine a lui Heisenberg $\Delta r_c \Delta k \approx 2\pi$, se obține pentru raza de coerență Δr_c expresia

$$\Delta r_c \approx \frac{\lambda}{2\beta \sqrt{1 + (\Delta E / 2E)^2}}$$

unde λ este lungimea de undă a electronului. Raza de coerență în cazul DEL este de ordinul a 10 nm, pentru $2\beta = 10^{-2}$ rad, $\Delta E = 0,5$ eV și $E = 100$ eV. În cazul DRER $E = 10^5$ eV, $\beta = 10^{-4}$ - 10^{-5} rad, astfel că raza de coerență poate fi cu un ordin de mărime mai mare, de ordinul a 100 nm.

2.19. Studiul structurilor modulate cu ajutorul difracției electronilor

Vom prezenta în acest paragraf diagramele de difracție pentru două tipuri de structuri modulate, în care apar unde de densitate de sarcină: cristalele cu dimensionalitate redusă care prezintă o tranziție structurală la temperaturi joase (tranziția Peierls) și cristalele lamelare de tipul grafitului. La temperaturi joase în cristalele cu dimensionalitate redusă apare o modulare sinusoidală a rețelei cristaline căreia i se asociază o modulare similară a densității de electroni. Să considerăm un lanț atomic format din N atomi situați echidistant la distanța a unul de altul. N este un număr foarte mare. Fiecare atom are o sarcină electrică formată din suma a doi termeni: un termen comun pentru toți atomii și un termen care variază sinusoidal cu poziția de-a lungul lanțului de atomi, cu perioada $d > a$. Pentru atomul situat în poziția $m\bar{a}$ factorul atomic de difuzie este dat de expresia

$$f(m\bar{a}) = f_A + f_m \cos(\vec{q} \cdot m\bar{a}); \quad |\vec{q}| = \frac{2\pi}{d}, \quad \vec{q} \parallel \bar{a}$$

Fasciculul de electroni de vector de undă $\vec{k}_o$ cade pe acest lanț de atomi și este difuzat în direcția $\vec{k}$ astfel că variația de impuls se scrie $\Delta\vec{k} = \vec{k}_o - \vec{k}$. Este satisfăcută condiția $|\vec{k}_o| = |\vec{k}|$. Ne propunem să găsim condiția pe care trebuie să o îndeplinească $\Delta\vec{k}$ pentru ca amplitudinea radiației difuzate să fie diferită de zero. Scriem amplitudinea radiației difuzate sub forma

$$A = \sum_{m=1}^N f(m\vec{a}) e^{i\Delta\vec{k}m\vec{a}} = \sum_{m=1}^N f_A e^{i\Delta\vec{k} \cdot m\vec{a}} + \sum_{m=1}^N f_m \frac{e^{i\vec{q}m\vec{a}} + e^{-i\vec{q}m\vec{a}}}{2} e^{i\Delta\vec{k}m\vec{a}}$$

Primul termen din partea dreaptă reprezintă amplitudinea radiației difuzate de către rețeaua neperturbată. El este nenul și egal cu Nf_A atunci când $\Delta\vec{k}\vec{a} = 2\pi n$ (n = număr întreg). Aceasta impune condiția $\Delta\vec{k} = \vec{K}_g$, unde $\vec{K}_g$ este vectorul rețelei reciproce. Cel de al doilea termen este diferit de zero atunci când $(\Delta\vec{k} \pm \vec{q})\vec{a} = 2\pi n$. Amplitudinile acestor raze satelit sunt egale cu $Nf_m/2$. În Fig. 2.51, partea superioară, se reprezintă distribuția electronilor în spațiul direct, iar în partea inferioară se reprezintă amplitudinea, ponderată, a spoturilor de difracție, în spațiul reciproc. Cercurile de dimensiuni mai mari reprezintă spoturile date de razele principale, care satisfac relația $\Delta\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi n$, sunt distanțate între ele cu $\Delta k_{||} = n \cdot 2\pi/a$, unde $\Delta k_{||}$ este proiecția lui $\Delta\vec{k}$ pe axa $Ox \parallel a$. Cercurile mai mici reprezintă spoturile date de către razele satelit pentru care condiția $(\Delta\vec{k} \pm \vec{q}) \cdot \vec{a} = 2\pi n$ conduce la $\Delta k_{||} = 2\pi n/a \pm 2\pi n/d$. Aceste raze, de amplitudine $Nf_m/2$, dispar atunci când $f_m = 0$. Pentru cazul particular $d = 2a$, spoturile satelit adiacente se unesc două câte două și formează un singur spot, de amplitudine Nf_m . Amplitudinile razelor principale nu se schimbă. Acest rezultat se poate obține dacă considerăm că rețeaua are celula elementară de lungime $d = 2a$ și baza formată din doi atomi, un atom Z_1 situat în poziția 0 care are factorul de formă $f_1 = f_A + f_m$ iar alt atom situate în poziția $(1/2)d$, cu factorul de formă $f_2 = f_A - f_m$. Ea conține $N/2$ asemenea baze. Având în vedere rezultatele obținute în paragraful 2.7 se obține pentru amplitudinea fasciculului reflectat de către nodurile pare (ca de exemplu cele pentru care $\Delta k_{||} = 2\pi/a$)

$$A(n = \text{par}) = \frac{N}{2} (f_1 + f_2) = Nf_A$$

iar pentru amplitudinea fascicului reflectat de către nodurile impare (ca de exemplu cele pentru care $\Delta k_{\parallel} = \pi / a$)

$$A(n = \text{impar}) = \frac{N}{2}(f_1 - f_2) = Nf_m$$

Factorul de structură $F(h)$ se calculează simplu după relațiile date în paragraful 2.7. Modularea sinusoidală are o perioadă incomensurabilă cu perioada rețelei, adică d/a este un număr irațional. Spotul satelit (dat de către unda de sarcină) se găsește față de spotul principal (dat de către atomii din rețea) la distanța $\Delta \vec{k} = \vec{K} \pm \vec{q}$ unde $|\vec{q}| = 2\pi / d$.

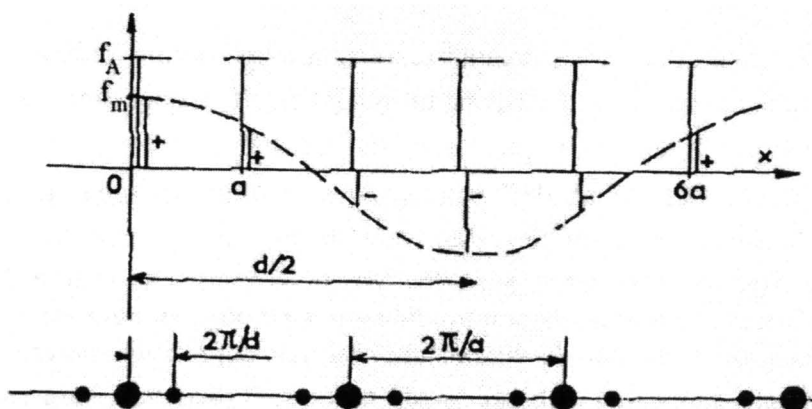


Fig. 2.51

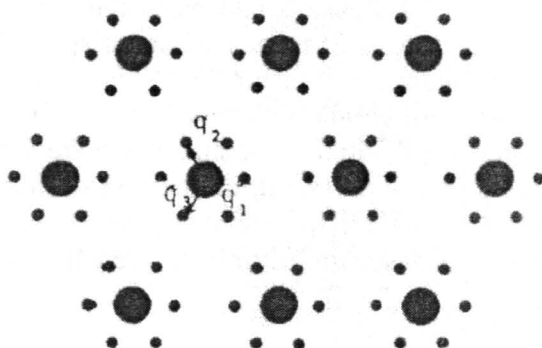


Fig. 2.52

În cazul prezentat pe figură d = 3,6a. Considerăm cristalul lamelar de tipul grafitului care are unda de densitate de sarcină de forma

$$\Delta\rho(r) = \Delta\rho_o (\cos \vec{q}_1 \cdot \vec{r} + \cos \vec{q}_2 \cdot \vec{r} + \cos \vec{q}_3 \cdot \vec{r})$$

Prin transmisia electronilor la incidență normală se obține diagrama reprezentată în Fig. 2.52. Cercurile negre mari reprezintă spoturile date de către rețeaua de atomi iar cercurile negre mici (puncte) reprezintă spoturile satelit și sunt date de către undele de sarcină. $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3$ sunt trei vectori coplanari (în planul stratului) și fac între ei un unghi de 120° .

2.20. Microscopul electronic cu baleiaj (scanare)

Microscopul electronic este aparatul cu ajutorul căruia se obțin imagini mărite ale diferitelor obiecte și care folosește în locul luminii un fascicul de electroni rapizi (cu energia cuprinsă în general în domeniul 2–10 keV) iar ca lentile lentilele electrostatice sau magnetice. În 1986 E. Ruska a primit premiul Nobel pentru construcția primului microscop electronic prin transmisie, în anul 1920. În 1933 E. Ruska a construit microscopul electronic prin reflexie. În cazul microscopului electronic prin transmisie (MET) fasciculul incident cade normal pe un eșantion subțire (Fig. 2.53.a).

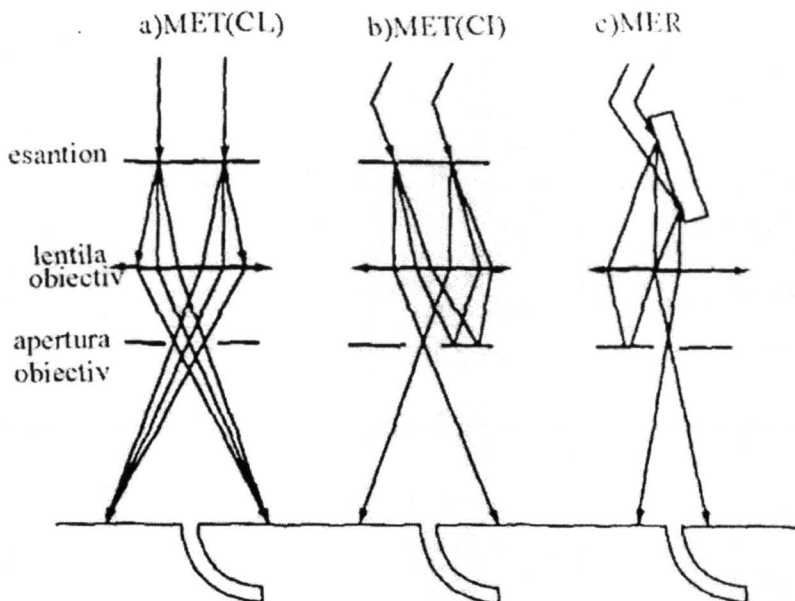


Fig. 2.53

Electronii împrăștiați de către cristalul subțire dau o diagramă de difracție în planul focal din spate al lentilei obiectivului (planul în care este fixată apertura obiectivului). La formarea diagramei de difracție participă întregul fascicul transmis. În acest caz MET se numește microscop electronic cu transmisie cu câmp luminos. În Fig. 2.53.b se reprezintă diagrama formării imaginii în cazul MET cu câmp întunecat. În acest caz fasciculul incident pe eșantion este înclinat (pentru a se micșora aberațiile de sfericitate) iar apertura este foarte mică și este aliniată coaxial, astfel încât prin ea să treacă numai o mică parte din fasciculul transmis, care dă imaginea. În microscopul electronic prin reflexie eșantionul este un cristal masiv și este astfel orientat încât fasciculul de electroni incident să cadă razant pe suprafața acestuia obținându-se o diagramă de difracție prin reflexia electronilor rapizi în planul focal din spate al lentilei obiectivului care coincide cu planul aperturii. Apertura este mică astfel încât se obține o imagine în câmp întunecat. Variația intensității imaginii este determinată de variația intensității fasciculului difractat care la rândul ei este determinată de variația structurii cristaline, a orientării rețelei cristaline, a compoziției chimice a suprafeței ori a contrastului de fază datorat diferenței de drum a electronilor determinată de morfologia suprafeței. În Fig. 2.53.d se reprezintă diagrama de formare a imaginii în microscopul electronic cu reflexie cu baleiaj (scanare). Tehnica baleierii (scanării) constă în aceea că o mărime fizică este măsurată cu rezoluție spațială și înregistrată în funcție de poziția pe suprafață. Distribuția locală a acestei mărimi se obține electronic și se vizualizează pe un ecran TV. Un fascicul de electroni produs de un tun electronic cu emisie în câmp este focalizat pe o suprafață foarte mică pe eșantion și baleiat pe suprafața eșantionului, cu ajutorul unor bobine de deflexie. Pentru fiecare poziție scanată se formează o diagramă de difracție prin reflexie a electronilor rapizi (DRER). Acest fascicul este detectat și semnalul rezultat se aplică pe un tub de raze catodice care are sistemul de baleiaj sincronizat cu sistemul de baleiaj al fasciculului incident pe suprafața eșantionului. Tubul TV dă imaginea suprafeței pe un ecran fluorescent. Schema detaliată a microscopului electronic cu baleiaj (MEB) este reprezentată în Fig. 2.54.

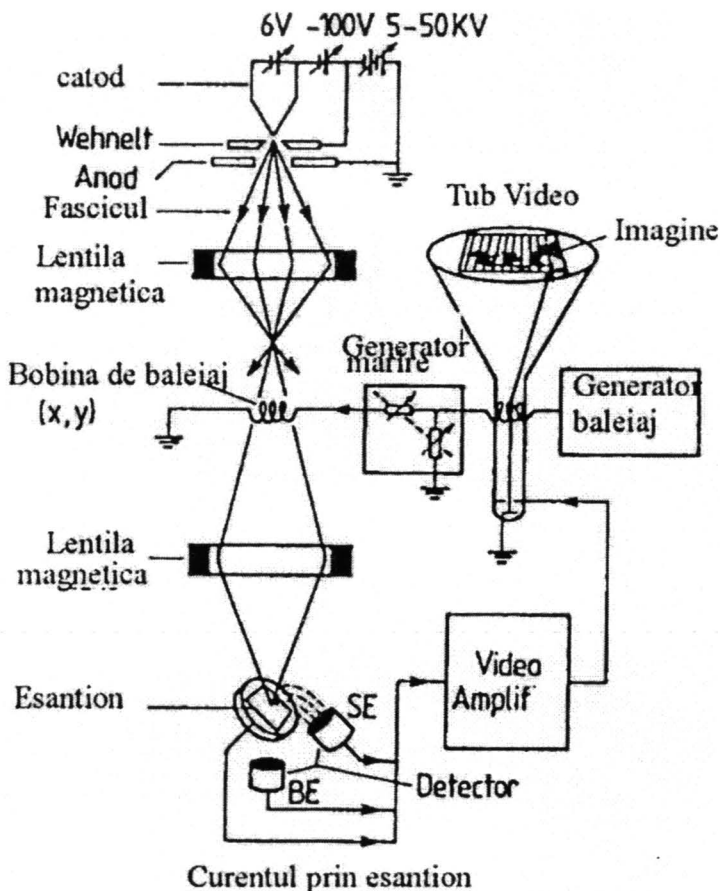


Fig. 2.54

Electronii sunt emiși de către un catod încălzit din W sau LaB_6 , sau de către un catod cu emisie în câmp, și focalizați de către un cilindru Wehnelt și o apertură anodică într-un punct (spot) de încrucișare. Acest punct este proiectat de către o primă lentilă magnetică într-un punct imagine mai mic care la rândul său este proiectat (și micșorat), de către o a doua lentilă magnetică, pe suprafața probei. Imaginea acestui punct (spot) de electroni pe suprafața esantionului este micșorată de 1000 ori față de spotul primar (punctual de încrucișare). Diametrul acestui spot pe suprafață este de aproximativ 1 nm. Dimensiunile acestui spot determină rezoluția spațială a MEB. Baleiajul pe x-y se realizează cu ajutorul a două bobine magnetice așezate perpendicular una față de cealaltă între cele două lentile magnetice. Amplificarea în MES se obține simplu prin variația electronică a unghiului de deviație al fascicului electronic de baleiaj. Pentru vizualizarea optică se utilizează un tub video; fasciculul său de electroni este baleiat sincron cu fasciculul de electroni primar incident pe probă, ambele fascicule fiind controlate

de același sistem electronic de baleiere. Amplificarea în MES este ajustată cu un factor de scală introdus de un circuit de divizare, cu rezistențe. Intensitatea electronilor emiși de către eșantion determină (printr-un amplificator) intensitatea fasciculului tubului TV. Se utilizează detectori sensibili pentru diferitele domenii de energie a electronilor emiși de către eșantion. Suprafața cristalină iradiată cu un fascicul de electroni de energie E_0 emite electroni de diverse origini, așa cum se reprezintă în Fig. 2.55. Prima categorie, regiunea I de pe figură, o constituie electronii împrăștiați elastic înapoi, care au energia E_0 ca și electronii incidenti. În regiunea II se găsesc electronii împrăștiați înapoi inelastic a căror structură spectrală este determinată de pierderea de energie prin excitarea plasmonilor și tranzițiilor interbenzi.

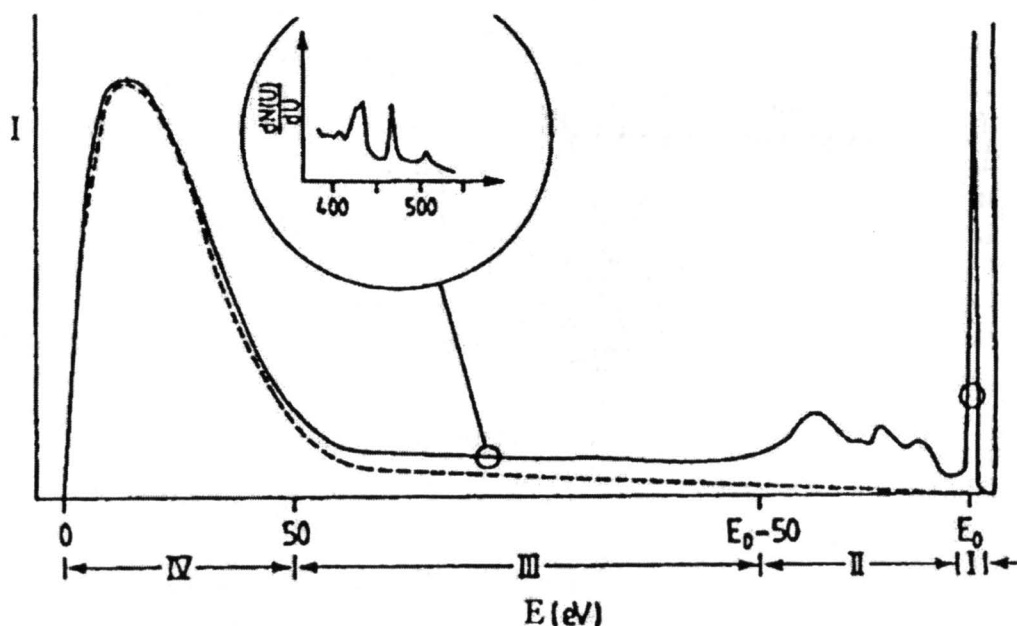


Fig. 2.55

Aceste excitații sunt specifice oricărui solid. Detectorul, notat pe figură BE, acordat în acest domeniu de energie, dă imaginea suprafeței, care este foarte sensibilă cu compoziția. În acest caz un procent mare de electroni este împrăștiat înainte (împrăștierea dielectrică cu transfer de vector de undă $q_{||}$ de valoare mică) ceea ce are ca efect o umbrire puternică a imaginii. În regiunea III, care se întinde de la regiunea II până la aproximativ 50 eV, este o regiune plată (fără o anumită structură spectrală). Totuși cu o amplificare suficientă și în mod usual prin detecția diferențială (dN/dE) se pot pune în evidență în acest domeniu de energie liniile de emisie Auger, caracteristice pentru fiecare element chimic. Cea mai

mare parte a electronilor emiși are loc în domeniul 0-50 eV și aceștia sunt electronii secundari. Electronii secundari apar ca efect al împrăștiilor multiple ale electronilor în drumul lor spre suprafață. Distribuția spectrală și intensitatea acestora nu este foarte specifică unui anumit material. Acești electroni sunt detectați cu ajutorul detectorului SE care este acordat în acest domeniu de energie și dă o imagine a suprafeței diferită de cea dată de detectorul BE. Așa cum am menționat mai sus fasciculul, de electroni, incident produce electroni Auger care pot fi detectați în funcție de poziție cu ajutorul unui analizor de electroni. Cum energia electronilor Auger este specifică fiecărui element chimic, din măsurarea distribuției electronilor Auger se poate deduce distribuția spațială a elementelor chimice pe suprafață. Adâncimea stratului solidului de lângă suprafață este determinată de distanța pe care electronii Auger o pot traversa până la suprafață fără să-și piardă energia prin coliziune. Depinzând de energia electronilor primari, această adâncime este sub 0,1 μm . În afara electronilor Auger poate apare și emisia de raze X care se detectează cu ajutorul unui detector sensibil la fotoni. De asemenea, semnalul de raze X emis este caracteristic fiecărui element. Absorbția razelor X de către material este slabă astfel că fotonii emiși vin de la o adâncime de lângă suprafață care depinde de fapt de adâncimea de pătrundere a electronilor primari de energie înaltă. Astfel din studiul distribuției radiației X emise se pot culege informații despre compoziția chimică a unui strat de aproximativ 0,1–10 μm de lângă suprafață. Spectroscopia Auger se face în vid ultraînalt pe când pentru studiul razelor X emise nu este nevoie de un vid înaintat.

2.21. Microscopul tunnel cu baleiaj

În anul 1986 lui Binnig și Rohrer le-a fost decernat premiul Nobel pentru construcția în anul 1982 a microscopului tunnel cu baleiaj. Cu ajutorul acestui microscop se poate obține imaginea unei suprafețe în spațiul real prin deplasarea unui vârf metalic foarte subțire de-a lungul suprafeței eșantionului și înregistrarea curentului tunnel de electroni dintre vârf și eșantion, în funcție de poziție. Curentul tunnel este dat de formula lui Fowler și Nordheim

$$I_t \propto \frac{U}{s} \exp(-As\sqrt{\phi})$$

unde U este tensiunea aplicată între cei doi electrozi, vârf și probă, ϕ este înălțimea medie de barierei (energia de extracție), $\phi \gg qU$, iar A este o constantă care are valoarea de $10,5 \text{ (nm)}^{-1} \text{ (eV)}^{-1/2}$. Pentru o înălțime a barierei de câțiva eV, o variație a grosimii barierei cu o singură treaptă atomică (0,2–0,5 nm) produce o modificare cu până la trei ordine de mărime a curentului tunnel. Pentru a obține o rezoluție laterală care să permită obținerea imaginii unui atom individual trebuie

ca deplasarea vârfului pe suprafață să poată fi controlată cu o precizie de 0,1–0,2 nm. Schema de principiu a unei instalații a microscopului tunel cu baleiaj (MTB) este reprezentată în Fig. 2.56.

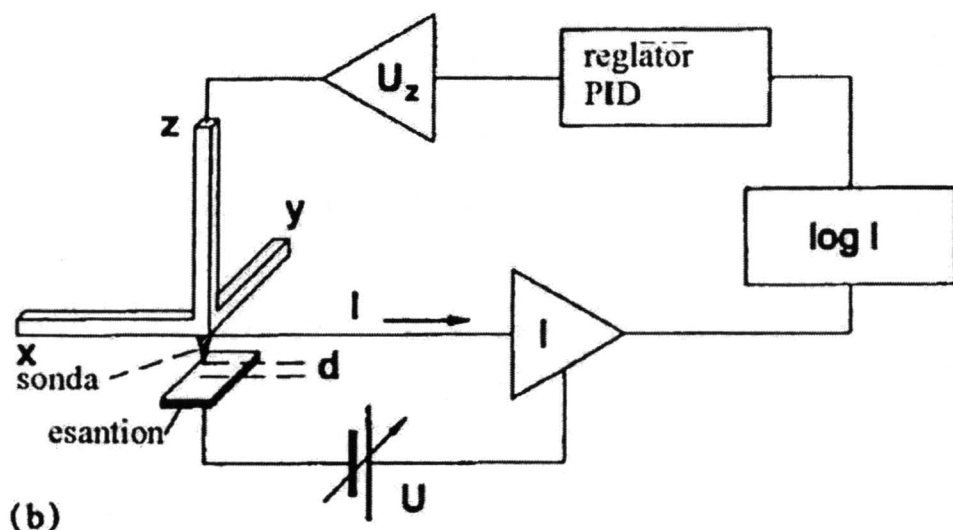


Fig. 2.56

Pentru deplasarea vârfului față de suprafața probei se folosesc bare (tuburi) piezoelectrice, materiale ceramice care își modifică dimensiunile la aplicarea pe ele a unei tensiuni electrice. Acestea se numesc actuatori. Cele de tip Philips PXE 5 permit o deplasare până la câteva sute de nanometri în orice direcție cu o sensibilitate de 0,2 nm/V. În Fig. 2.57.a se reprezintă un sistem în care trei asemenea bare susțin eșantionul și controlează distanța dintre vârf și suprafața eșantionului. Acestea se numesc bare piezoelectrice transportoare. O a patra bară piezoelectrică susține pe ea vârful și este folosită ca scanner. Așa cum se reprezintă în Fig. 2.57.b o bară are patru electrozi metalici separați între ei.

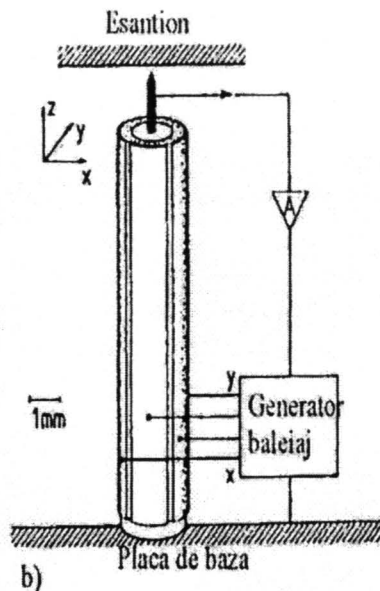
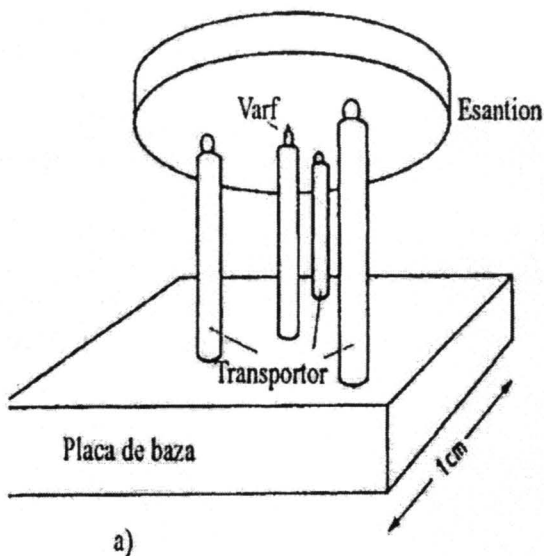


Fig. 2.57

Polarizarea acestor electrozi cauzează dilatarea sau contractarea barelor. Deplasarea eşantionului în planul x-y se obține prin aplicarea simultană pe cele trei bare transportoare, pe electrozii x și y, a unor pulsuri de tensiune adecvată. De asemenea, prin aplicarea unor pulsuri de tensiune corespunzătoare pe electrozii barei scaner, care conține vârful, se realizează deplasarea vârfului. Așa cum rezultă din relația de mai sus curentul tunel depinde de distanța s dintre vârful și suprafață și de energia de extracție (înălțimea barierei). Variația lui I_t cu poziția vârfului pe suprafață depinde de modularea suprafeței dar și de variația locală a energiei de extracție. Măsurarea modulării suprafeței se bazează pe faptul că ϕ este constant. Prin variația lui U_z , a tensiunii pe bare care dă deplasarea dintre vârful și suprafață, se menține I_t la valoare constantă. Prin variația lui U_x și U_y se asigură deplasarea pe suprafață. Prin urmare, măsurând U_z în funcție de U_x și U_y se obține topografia suprafeței. Prin menținerea curentului tunel constant variația lui ϕ pe suprafață este compensată de variația distanței s . Pentru a identifica structurile false în morfologia suprafeței induse de către variația energiei de extracție trebuie să se măsoare ϕ separat. Din relația de mai sus se obține

$$\bar{\phi} \approx \left(\frac{\partial \ln I_t}{\partial s} \right)^2$$

Prin urmare prin măsurarea derivatei logaritmului curentului în funcție de s se poate determina înălțimea barierei de potențial. Aceasta se obține experimental prin modularea distanței s prin aplicarea unei tensiuni de modulare U_m , alternativă, pe electrozii care asigură deplasarea pe direcția z , adică $U_z = U_z^0 + U_m$. Se înregistrează derivata lui I_t în funcție de s folosind un detector sensibil la fază. Prin înregistrarea curentului I_t (sau echivalent, a tensiunii U_z de compensare pentru a se menține I_t constant) și a derivatei sale se poate face distincția între variația topografiei suprafeței și variația energiei de extracție. În Fig. 2.58 se reprezintă schematic o parte din circuitul electric utilizat în acest scop. Părțile principale sunt circuitul electronic de reacție pentru deplasarea pe z și circuitul, care include și rampa $x-y$, care controlează deplasările pe x și pe y .

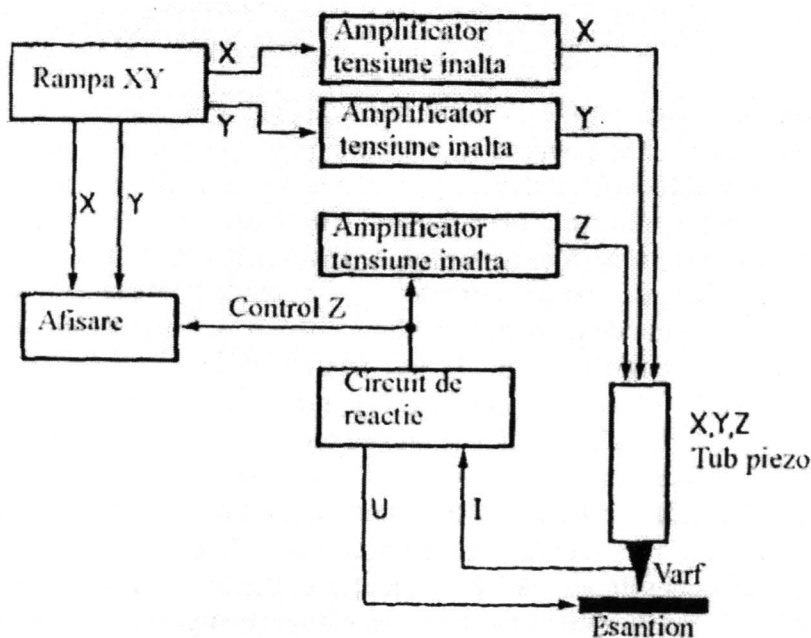


Fig. 2.58

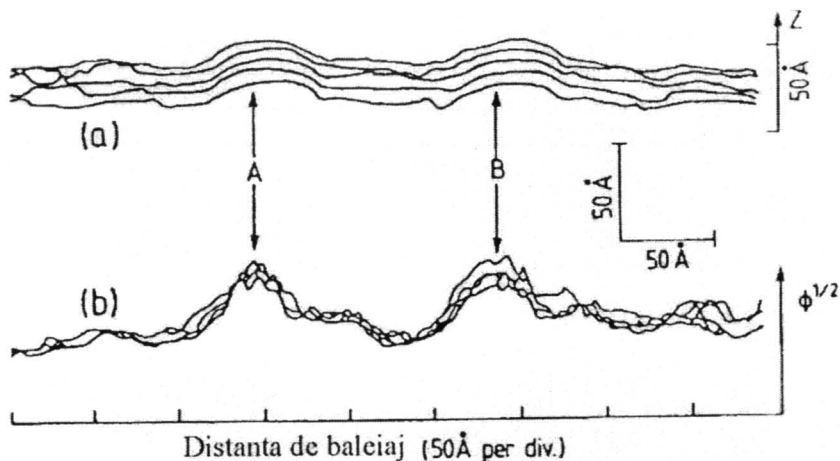


Fig. 2.59

Pe Fig. 2.59 se reprezintă o linie de baleiaj (de-a lungul axei x) peste suprafața clivată a Si (111) peste care s-a depus aur. În partea de sus se prezintă modularea suprafeței $z(x)$ iar în partea de jos se reprezintă derivata curentului în raport cu s care este proporțională cu $\phi^{1/2}$. Din compararea acestora structurile notate cu A și B se vede că sunt cauzate de neomogenitățile energiei de extracție, adică de către insulele de aur. Depinzând de sensul de polarizare electronul poate tunela din vârful metalic în semiconductor sau viceversa. În Fig. 2.60 se reprezintă diagrama de benzi de energie a structurii vârf metalic-semiconductor separate printr-un interval subțire de vid (bariera).

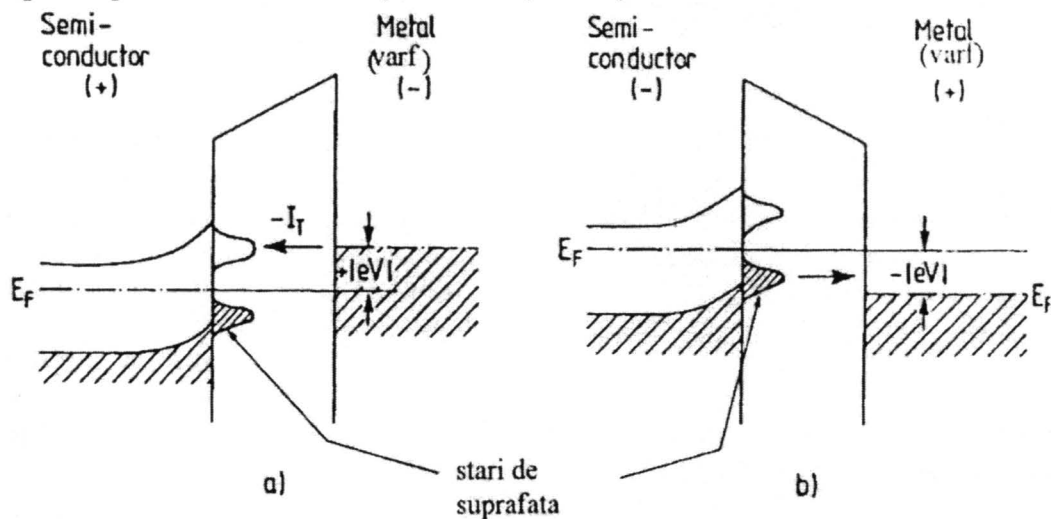


Fig. 2.60

Când se aplică pe semiconductor o tensiune pozitivă față de vârful metalic (Fig. 2.60.a) electronii pot tunela numai de pe stările ocupate din banda de conducție a metalului pe stările de suprafață neocupate sau pe stările din banda de conducție a semiconductorului. Când se aplică pe semiconductor o tensiune negativă față de vârful metalic electronii tunelează de pe stările de suprafață ocupate sau din banda de valență a semiconductorului pe stările libere din banda de conducție a metalului. Depinzând de sensul de polarizare se pot studia stările de suprafață libere sau ocupate. Măsurând dependența curentului de tunelare de tensiunea aplicată se poate obține chiar imaginea distribuției stărilor de suprafață. În MSB trebuie depășite două mari dificultăți: înlăturarea vibrațiilor mecanice ale întregii instalații și prepararea unui vârf cu dimensiuni atomice. Deoarece distanța dintre vârf și suprafața eșantionului este de ordinul unei raze atomice, vibrațiile mecanice trebuie atenuate până la o valoare mai mică decât 0,1 nm. Atenuarea vibrațiilor se face prin suspensia instalației pe arcuri foarte moi și prin levitație magnetică statică. Vârful se prepară dintr-un fir de Ir sau W cu diametrul de 1 mm care este ascuțit la un capăt până se obține raza curbării sub 1 μm . Urmează un tratament chimic și apoi i se dă forma finală prin expunerea timp de 10 minute într-un camp electric de 10^8 V/cm.

2.22. Microscopul cu forțe atomice, cu baleiaj

Microscopul tunnel cu baleiaj, descris în paragraful precedent, are două dezavantaje: eșantionul trebuie să fie bun conductor de electricitate și sistemul de măsură este foarte sensibil la vibrațiile mecanice. Microscopul cu forțe atomice elimină aceste dezavantaje. Principiul de funcționare al acestui microscop se poate înțelege urmărind schema din Fig. 2.61. Capul de măsură conține un vârf, o grindă în consolă (denumită "cantilever" în literatură străină), sistemul de măsură a deflexiei grinzii și sistemul de baleiaj. Grinda este o lamă elastică cu constanta elastică de valoare cunoscută; ea are un capăt fixat iar la celălalt capăt are atașat vârful. Între atomii din vârf și atomii de pe suprafața probei se exercită o forță care depinde de topografia și compoziția suprafeței. Variația acestei forțe se manifestă prin variația deformării grinzii, astfel că prin măsurarea acestei deformări în diversele puncte de pe suprafață se pune în evidență topografia suprafeței. De fapt, printr-un circuit electronic de reacție se menține această forță constantă variind distanța vârf eșantion.

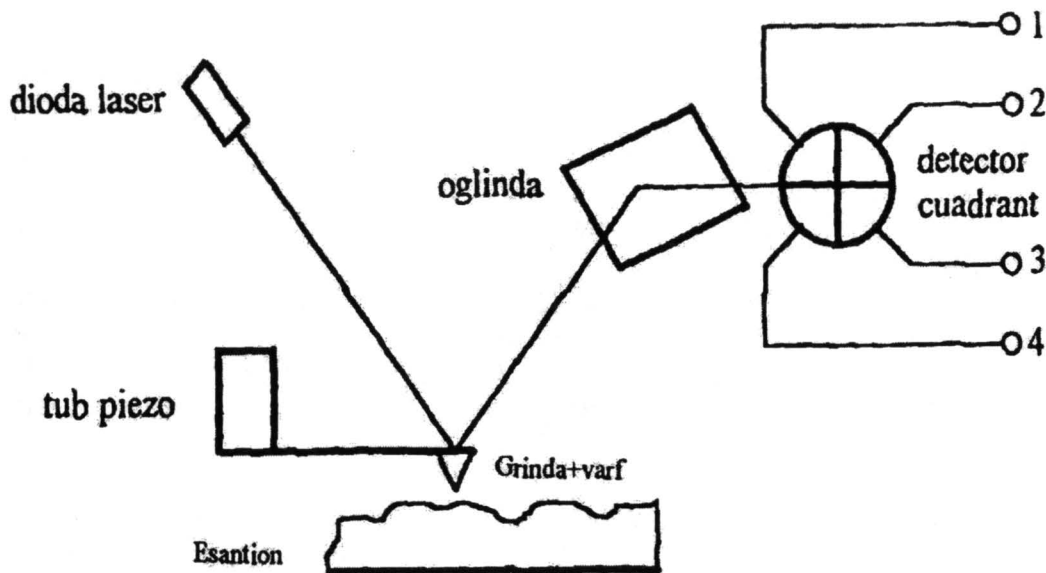


Fig. 2.61

Topografia suprafeței probei este dată în acest caz de tensiunea U_z care se aplică pe direcția z a tubului piezoelectric cu ajutorul căruia se produce deformarea grinzii pentru a se modifica distanța dintre vârf și suprafața eșantionului în scopul menținerii forței de interacție la valoare constantă. Vârful se prepară în mod usual din Si_3N_4 și are formă piramidală sau conică cu diametrul cuprins între 10 și 50 nm. Vârfurile se pot obține prin mai multe metode: fotolitografie, corodare, corodare anizotropă, evaporare prin apertură, depunere în vid controlată prin fascicul de electroni etc. O metodă uzuală este cea de formare a unor vârfuri piramidale în figurile de atac ale unor reactivi anizotropi în Si. În aceste figuri de atac se depune Si_3N_4 după care se îndepărtează Si folosind reactanți care nu atacă Si_3N_4 . În unele cazuri vârful se obține integrat în grindă prin corodarea controlată a grinzii din placa din care se decupează aceasta. Pentru a se obține rezoluție atomică se folosesc supervârfuri cu diametrul sub 10 nm. Supervârfurile se obțin din vârfuri normale de Si_3N_4 care după ce se acoperă cu aur se introduc într-un microscop electronic și se bombardează cu electroni. Pentru caracterizarea vârfurilor ca formă și dimensiune se folosește microscopul electronic sau se studiază la microscopul cu forțe atomice ce are vârful pe care dorim să-l caracterizăm eșantioane realizate special pe a căror suprafețe se formează ridicături cilindrice cu diametrul mai mic decât cel al vârfului (microscopie inversă). De exemplu pe un substrat de InP pe care se depune Ag printr-o metodă specială se obțin cilindri cu diametrul de 40–50 nm și înălțimea de 120 nm. Analizând cu vârful o astfel de suprafață vom obține ca imagine vârful

folosit, pentru fiecare cilindru. Grinzile se fac sub formă integrată din Si monocristalin, Si_3N_4 sau SiO_2 (acestea din urmă în stare amorfă). Forma și dimensiunile grinzii depind de sistemul de măsură a deflexiei. O grindă are 100–200 μm lungime și grosimea de 0,6–2 μm . Grinzile care se folosesc cu sistem optic de măsură a deflexiei au suprafața exterioară reflectantă. Aceasta poate fi o suprafață metalizată sau o cavitate Fabry–Perot formată din cele două suprafețe ale grinzii. Un dezavantaj al metalizării suprafeței exterioare a grinzii este acela că după metalizare grinda se comportă ca o lamă bimetalică ceea ce face ca semnalul de ieșire să fie sensibil la variațiile de temperatură inclusiv la cele generate de variația puterii diodei laser utilizate. Pentru a se evita acest dezavantaj se folosește a doua metodă și anume se alege grosimea grinzii transparente de Si_3N_4 astfel încât suprafața superioară și cea exterioară să formeze o cavitate Fabry–Perot reglată pentru reflexie. Si_3N_4 are indicele de refracție $n = 2$, astfel că în aer sau în vid coeficientul de reflexie este de 50%. Pentru obținerea unei grinzii din Si_3N_4 amorf se procedează astfel. Se depune chimic din stare de vapori la presiune scăzută un strat amorf de Si_3N_4 pe ambele fețe ale unei plachete de Si. După deschiderea unei găuri în stratul de Si_3N_4 pe una din fețele plachetei prin corodare cu plasmă de SF_6/He (Fig. 2.62.a) se corodează prin această gaură toată grosimea plachetei (până la stratul de nitrură de siliciu) cu un amestec de reactivi numit EDP care este un reactiv puternic anizotrop urmărind planele (111).

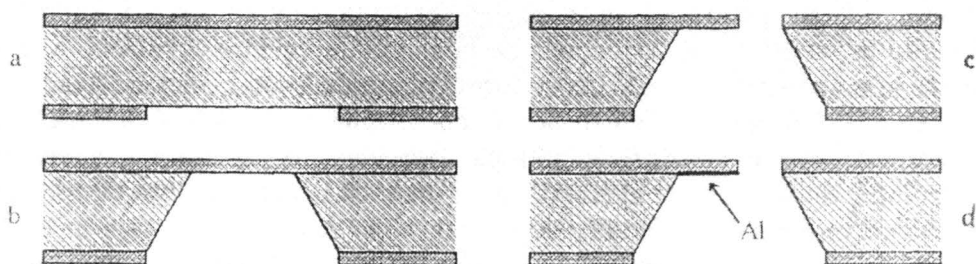


Fig. 2.62

Se formează în acest fel o gaură cu margini curate și netede (Fig. 2.62.b). Prin depunere de fotorezist și corodare în plasmă se obține grinda (Fig. 2.62.c) care se acoperă ulterior cu aluminiu (Fig. 2.62.d) pentru a se obține oglinda.

Pentru măsurarea deflexiei grinzii datorită modificării distanței dintre vârf (care este fixat fest sau integrat prin construcție în grindă, așa cum se reprezintă pe Fig. 2.61) și suprafața eșantionului atunci când acesta baleiază suprafața se utilizează mai multe metode. Metoda uzuală este cea optică. Schema sistemului utilizat în acest scop este reprezentată în Fig. 2.61. Pe partea superioară a grinzii

se află o zonă reflectantă (oglindea). Pe această oglindă se reflectă radiația provenită de la o diodă laser. O altă oglindă trimite radiația reflectată spre un detector de tip cuadrant. Deflexia grinzii determină modificarea unghiului de incidență și în final modificarea punctului de incidență a fasciculului laser pe detectorul cuadrant. Acesta din urmă este alcătuit din patru sectoare astfel că se poate înregistra deplasarea punctului de incidență pe două direcții perpendiculare. Prin diferența semnalelor date de câte două sectoare ale cuadrantului se obține deflexia grinzii pe două direcții perpendiculare: $1 + 2 - (3 + 4) = \text{deflexia pe o direcție}$, $1 + 4 - (2 + 3) = \text{deflexia pe direcție perpendiculară pe prima}$. O altă metodă utilizată constă în introducerea în grindă a unei rezistențe care variază la deformarea mecanică a grinzii. Pentru măsurarea variației rezistenței se folosește un montaj în punte. Într-o altă metodă se integrează în grindă un detector piezoelectric și se măsoară deflexia prin efect piezoelectric. De asemenea se poate folosi metoda de măsură capacitivă care constă în măsurarea capacității unui condensator care are grinda ca una din armături iar cealaltă armătură este fixă. Se pot utiliza două metode de baleiaj. Într-una din metode capul de măsură este fix și eșantionul se deplasează cu ajutorul unui actuator xyz. Avantajul acestei metode este construcția mecanică simplă a sistemului de măsură a deflexiei. În cea de a doua metodă de baleiaj se menține fix eșantionul și se deplasează capul de măsură. Are avantajul că se pot studia probe de orice dimensiuni. Pentru deplasarea grinzii se folosește un tub din material piezoceramic cu polarizare radială cu un electrod în interior și patru în exterior, situați la 90° unul față de altul. De asemenea se pot folosi ansambluri de plăcuțe piezoelectrice. Calibrarea sistemului de baleiaj se face cu eșantioane speciale pentru arii largi de baleiere; pentru rezoluție atomică se folosesc eșantioane de mică. Instalația electronică a microscopului cuprinde un preamplificator (cu zgomot redus) la capul de măsură, amplificatorul de reacție, trei amplificatoare de înaltă tensiune pentru tubul piezoelectric, modulul de control al baleierii, modulul de selecție a semnalului, modulul de filtrare și modulul de afișare (vizualizare). În funcție de distanța dintre vârf și suprafața eșantionului există trei moduri de funcționare ale microscopului cu forțe atomice: fără contact, cu contact și dinamic. Modul de funcționare fără contact este atunci când distanța dintre vârf și suprafața eșantionului este relativ mare. Vârful este atras spre suprafața eșantionului până când forța elastică ce apare în grindă echilibrează forța de atracție. Pentru o stabilitate bună a imaginii trebuie să se lucreze în vid pentru a se elimina contaminarea suprafeței (și a vârfului) și forțele capilare la vârf. Dacă vârful este foarte aproape de suprafața eșantionului, forța de interacție este repulsivă și se spune că microscopul lucrează în regim de contact. În modul de funcționare dinamic grinda vibrează pe frecvența sa de rezonanță. Gradientul forței dintre vârf și suprafața eșantionului modifică complianța grinzii ceea ce induce o modificare a amplitudinii oscilațiilor datorită deplasării frecvenței de rezonanță a grinzii. Cunoscând caracteristicile grinzii și

măsurând amplitudinea oscilațiilor în funcție de distanța vârf-eșantion se poate deduce gradientul forței și în final forța.

Amplitudinea oscilațiilor grinzii asigură un semnal de reacție ce permite menținerea constantă a distanței pentru aplicații de profilare. După mediul în care se operează există trei moduri de funcționare: în vid, în mediu gazos sau în lichid. În mod usual se lucrează în aer însă apar inconveniente datorită impurităților, vaporilor de apă care condensează etc. Pentru eliminarea lor se lucrează în vid. În mediu lichid se lucrează pentru a micșora direct forțele van der Waals în scopul îmbunătățirii rezoluției. Atunci când două corpuri se apropie unul de altul la distanță foarte mică apar între ele forțe de atracție sau de repulsie care își au originea în forțele ce apar la nivel interatomic sau intermolecular. Toate aceste forțe sunt de natură electromagnetică (se neglijează forțele gravitaționale) însă după aspectul dimensional al interacției și după mecanismele de generare se împart în forțe microscopice (forțe de respingere atomică, forțe electrostatice, forțe van der Waals, forțe magnetice, forțe de solvatare) și forțe macroscopice (forțe ionice, forțe capilare). În timpul deplasării vârfului pe suprafața eșantionului apar forțe de frecare între acesta și suprafață. Forțele de interacțiune constituie subiectul capitoului următor. Însă vom explica în continuare denumirile date aici acestor forțe. Forțele de respingere apar atunci când distanța dintre vârf și suprafața eșantionului este de câteva zecimi de nm, datorită suprapunerii norilor electronici ai atomilor celor două materiale care vin în contact, în accord cu principiul de excluziune al lui Pauli. Forțele electrostatice apar fie datorită unor sarcini electrice libere pe suprafața vârfului, respectiv, eșantionului fie datorită unei tensiuni electrice aplicate între vârf și eșantion. Forțele van der Waals sunt forțe ce se exercită între atomi sau molecule neutre din punct de vedere electrostatic și apar datorită dipolilor electrici existenți sau induși la nivel atomic sau molecular. Tipurile de forțe discutate până aici sunt folosite în general pentru studiul topografiei suprafeței. Forțele magnetice apar între dipolii magnetici ai vârfului și, respectiv, eșantionului. Ele sunt folosite pentru vizualizarea domeniilor magnetice prezente în eșantion. Atunci când vârful și eșantionul sunt imersate într-un lichid și distanța dintre vârf și suprafața eșantionului scade la câteva diametre moleculare apare efectul de ordonare a moleculelor lichidului. Forțele corelate cu aceste fenomene de ordonare sunt cunoscute sub numele de forțe de solvatare. Pe suprafețele vârfului și, respectiv, eșantionului, atunci când în spațiul dintre acestea există lichid sau pe suprafețele lor există straturi subțiri adsorbite, poate apărea o încărcare electrică superficială prin două mecanisme: prin ionizarea sau disocierea unor grupuri ionizabile de la suprafață sau prin adsorbția de ioni pe suprafața inițial neîncărcată. În oricare din cele două cazuri echilibrul final este restabilit de o atmosferă difuză de ioni de semn opus apropiați de suprafață, rezultând un strat dublu (Fig. 2.63). Apar între vârf și suprafața eșantionului forțe electrostatice de rază lungă numite forțe ionice. Interacțiunea electrostatică este strâns corelată de profilul concentrației de ioni de semn contrar

celor adsorbiți. Peste forțele ionice se suprapun forțele van der Waals. Acestea din urmă sunt insensibile la variații ale concentrației de ioni de semn opus însă sunt sensibile la procesele care duc la aceste variații (adsorbție și disociere). Forțele ionice sunt dominante la distanțe mari iar forțele van der Waals sunt dominante la distanțe mici între vârf și suprafața eșantionului. Într-un mediu ambiant cu umiditate diferită de zero se poate forma între vârf și eșantion o punte de lichid fie spontan prin condensare capilară de vapori fie la așezarea vârfului pe un strat subțire de lichid ce este prezent pe suprafața eșantionului.

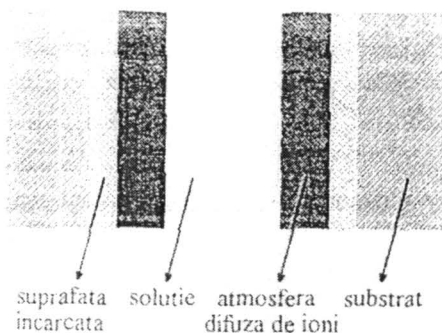


Fig. 2.63

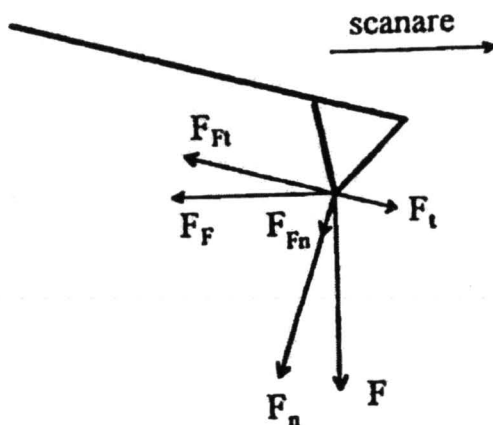


Fig. 2.64

În cazul condensării capilare vaporii nesaturați condensează în cavitatea dintre vârf și eșantion. Datorită tensiunii superficiale a punții de lichid dintre vârf și eșantion va exista o forță de atracție numită forță capilară. Forțele de frecare apar la deplasarea vârfului în timpul baleierii și acționează pe direcția deplasării având sens opus acesteia. Baleierea se face cu axa grinzii perpendiculară pe cea de baleiere astfel că forța de frecare nu produce o deflexie semnificativă a grinzii ci numai o torsiune a acesteia. Analizând semnalul de torsiune se obțin informații asupra forțelor de frecare. Dacă direcția de baleiere este paralelă cu axa grinzii atunci se poate pierde din cauza forțelor de frecare până la 20% din contrastul imaginii (datorită componentei normale pe grindă a forței de frecare) (Fig. 2.64). Atunci când se lucrează cu rezoluție atomică forțele de frecare variază periodic pe lungimea liniei de baleiere datorită unor salturi de tip lipire-alunecare ale vârfului de la un atom la altul. Microscopul cu forțe atomice are diverse aplicații dintre care enumerăm următoarele: studiul suprafețelor, studiul domeniilor feroelectrice, studiul domeniilor magnetice, determinarea concentrației de purtători de sarcină, obținerea de nanostructuri, deplasarea microparticulelor sau moleculelor pe suprafața eșantionului etc.

În ultimul deceniu s-a construit un număr destul de mare de microscopie cu baleiaj bazate pe măsurarea în funcție de poziția vârfului pe suprafață a diversilor parametri fizici ai materialelor

2.23. Studiul structurii cristaline cu ajutorul difracției neutronilor

Construirea reactorilor nucleari a permis obținerea fasciculelor de neutroni intense, ceea ce a permis apariția tehnicii difracției de neutroni, foarte asemănătoare cu cea a difracției de raze X. Viteza medie pătratică a neutronilor termici proveniți din reactor este dată de relația

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

astfel că definind lungimea de undă asociată electronului prin relația lui de Broglie, $\lambda = h/p$, se obține

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

Lungimile de undă corespunzătoare temperaturilor de 0°C și 100°C sunt de 0,155 și, respective, 0133 nm. Distribuția neutronilor după viteze este maxwelliană. Practicând în peretele reactorului un colimator, se poate extrage din reactor un fascicul de astfel de neutroni. Fasciculul de neutroni provenit din reactor cade pe un cristal suficient de mare pentru a-l intercepta integral. Neutronii reflectați de cristal satisfac legea lui Bragg, astfel că dacă fasciculul cade pe cristal sub un unghi θ , este reflectat (în urma împrăștierei elastice) de către acesta sub același unghi, un fascicul de neutroni a căror lungime de undă se găsește în jurul valorii λ determinată de legea lui Bragg, $\lambda = 2d \sin\theta$. În felul acesta se obține un fascicul de neutroni monocromatic (de fapt lungimile de undă ale neutronilor din acest fascicul sunt distribuite într-o bandă, de lungimi de undă foarte îngustă). În calea acestui fascicul se așează eșantionul de studiat. Neutronul nu are sarcină electrică în schimb posedă moment magnetic. De aceea mecanismul de împrăștiere a neutronilor pe atomi se deosebește de mecanismul de împrăștiere a razelor X pe atomi. Așa cum am văzut mai înainte obiectul principal al împrăștierei razelor X este electronul. Obiectul principal al împrăștierei neutronilor pe majoritatea atomilor îl constituie nucleul și nu electronii; acest tip de împrăștiere a neutronilor se numește împrăștiere nucleară. Fac excepție elementele de tranziție (atomii acestor elemente au moment magnetic electronic diferit de zero), în care joacă un rol important împrăștierea pe electroni și acest tip de împrăștiere se numește împrăștiere magnetică. Menționăm că în cazul împrăștierei

elastice (nucleară și magnetică) informațiile cu privire la structura și proprietățile cristalului se obțin din distribuția unghiulară a neutronilor. Intensitatea fasciculului monocromatic de neutroni care a suferit o împrăștiere elastică pe nucleele atomilor dintr-un cristal, reprezentată în funcție de unghiul de împrăștiere, are forma unei curbe cu o serie de maxime ascuțite (Fig. 2.65). Fiecare dintre aceste maxime corespunde reflexiei unei neutronice pe un anumit plan cristalin de indici Miller (hkl) la un unghi Bragg θ_{hkl} care este determinat de condiția Bragg, care pentru $n = 1$ se scrie

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

unde d_{hkl} este distanța dintre două plane vecine de indici Miller (hkl).

Împrăștierea pe nucleele atomice se datorează interacțiunii nucleare dintre neutronii din fascicul și nucleonii din nucleu. Amplitudinea împrăștierii nucleare variază foarte neregulat cu variația numărului atomic Z (spre deosebire de împrăștierea radiațiilor X a căror amplitudine de împrăștiere crește proporțional cu Z) și de aceea amplitudinile împrăștierii nucleare a neutronilor pe două elemente vecine în tabelul periodic pot fi foarte diferite. Această proprietate permite să se folosească cu success neutronografia structurală pentru studierea structurii atomice a aliajelor care se ordonează, de exemplu a aliajelor din sistemele de tipul Fe–Ni, Fe–Co, Cu–Zn etc. Factorul de structură al celulei elementare a cristalului dat de împrăștierea neutronilor pe nuclee are aceeași formă ca în cazul împrăștierii razelor X cu deosebirea că în locul factorului atomic de împrăștiere (de formă) în cazul neutronilor apare factorul de împrăștiere (numit și factor de difuzie) al nucleului, f_N . De exemplu, pentru împrăștierea neutronilor pe diamant, care o rețea cfc cu baza formată din doi atomi de carbon, unul situat în poziția 0, 0, 0 iar celălalt în poziția $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, este dat de expresia cunoscută

$$F(hkl) = f_C \left(1 + e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right) \left(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} \right)$$

unde f_C este factorul de împrăștiere al nucleului de carbon, prima paranteză reprezintă contribuția bazei iar cea de a doua paranteză reprezintă contribuția rețelei cfc. Primele trei reflexii premise sunt pe planele (111), (220) și (311). În Fig. 2.65 se reprezintă o diagramă de difracție a neutronilor pe diamant obținută experimental. Cele trei maxime corespund reflexiei pe cele trei plane enumerate mai sus. Intensitatea fasciculului reflectat, $I = |F(hkl)|^2$, are valorile $2(4f_C)^2$, $(8f_C)^2$ și, respectiv, $2(4f_C)^2$. Unghiul $2\theta_{311} = 58^\circ$. Constanta rețelei este $a = 0,356$ nm.

Aplicând legea lui Bragg pentru acest unghi de reflexie se obține $\lambda = 0,104$ nm, ceea ce corespunde unei valori a energiei neutronilor de 0,0725 eV.

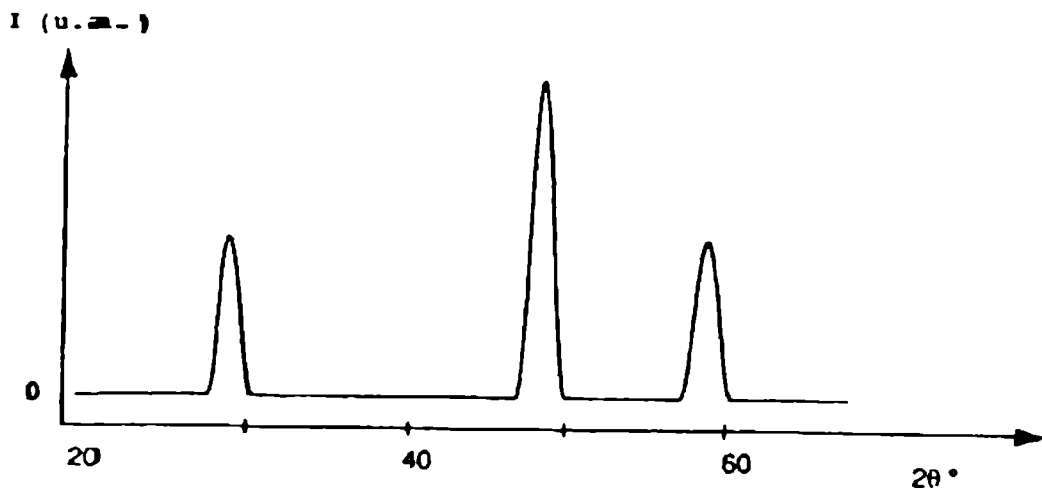


Fig. 2.65

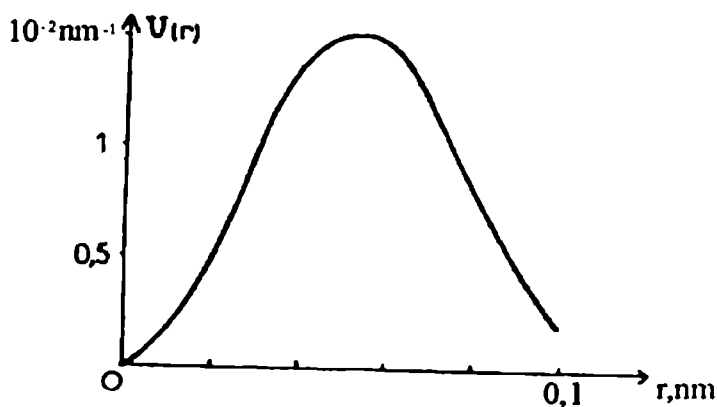


Fig. 2.66

În cazul atomilor cu moment magnetic (electronic) diferit de zero există o împrăștiere suplimentară a neutronilor, împrăștierea magnetică, care pe neutronogramă apare fie prin suprapunerea peste maximele date de reflexiile nucleare, fie prin maxime distincte, corespunzătoare reflexiilor magnetice. Să luăm ca exemplu atomul vanadiu care are 3 electroni nepereche pe pătura 3d, care au deci spinii necompensați, și prezintă un moment magnetic electronic. Dacă se notează prin $U(r)$ nr numărul electronilor dintr-un strat sferic de rază r și grosime

dr, definim factorul magnetic de formă (sau de împrăștiere) al atomului prin expresia

$$f_M = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin \beta r}{\beta r} dr \quad (22.1)$$

unde $\beta = (4\pi/\lambda) \sin \theta$. Vanadiul cristalizează în rețeaua cubică cu volum centrat, cu constanta rețelei $a = 0,303$ nm. Având în vedere relația

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2a}$$

și că distribuția electronilor într-un cristal se poate exprima sub forma

$$\rho(r) = \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} \rho_{\mathbf{m}} \exp\left(i \frac{2\pi \mathbf{m}}{a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \cdot \mathbf{r}\right)$$

unde am avut în vedere relația $\mathbf{K} (h, k, l) \cdot \mathbf{d} (h, k, l) = 2\pi$. Și relația

$$d(h, k, l) = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

exprimăm pe $U(r)$ sub forma unei serii Fourier

$$U(r) = r \cdot \sum_{\mathbf{m}} A_{\mathbf{m}} \sin\left(\frac{2\pi \mathbf{m} r}{d}\right)$$

Considerăm în primă aproximație că integrala pe volumul unui atom poate fi limitată la jumătatea distanței interreticulare în oricare direcție, adică $d(h, k, l)/2$, astfel că f_M este dat de expresia

$$f_M = \int_0^{d/2} r \cdot \sum_{\mathbf{m}} A_{\mathbf{m}} \sin\left(\frac{2\pi \mathbf{m} r}{d}\right) \frac{\sin(2\pi \mathbf{m} r / d)}{2\pi \mathbf{m} r / d} dr =$$

$$\frac{d}{2\pi n} \int_0^{d/2} \sum_{\mathbf{m}} A_{\mathbf{m}} \left[\cos\left(\frac{2\pi(m-n)r}{d}\right) - \cos\left(\frac{2\pi(m+n)r}{d}\right) \right] dr$$

Integrala din cel de al doilea termen dintre parantezele drepte este egală cu zero astfel că pentru $m = n$ se obține

$$f_M = \frac{A_m \cdot d^2}{8\pi n} = \frac{A_m \cdot a^2}{8\pi n(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

sau

$$A_m = \frac{8\pi f_M}{d^2} \cdot n \quad (22.2)$$

Dacă dimensiunile celulei unitate magnetice (în cazul substanțelor feromagnetice sau antiferomagnetice) sunt aceleași cu ale celulei chimice uzuale a cristalului, atunci maximele de difracție ale împrăștierei magnetice coerente au loc la aceleași unghiuri ca și maximele Bragg pentru împrăștierea nucleară. Pentru unele substanțe celula magnetică unitate este mai mare decât cea chimică și atunci maximele împrăștierei magnetice corespunzătoare suprastructurii apar în alte poziții decât cele nucleare. În cazul când pozițiile maximelor difracției magnetice și nucleare coincid, trebuie cercetat dacă nu există coerență între amplitudinile f_n și f_M . Secțiunea eficace diferențială pe atom, care ține cont atât de împrăștierea nucleară cât și de cea magnetică, este dată de expresia

$$d\sigma = f_n^2 + 2f_n f_M (\vec{q} \cdot \vec{\lambda}) + f_M^2 q^2$$

unde $\vec{\lambda}$ este vectorul unitar în direcția polarizării neutronului incident iar $\vec{q}$ este vectorul interacțiunii magnetice dat de relația

$$\vec{q} = \vec{\varepsilon}(\vec{\varepsilon} \cdot \vec{m}) - \vec{m}$$

unde $\vec{m}$ este un vector unitar în direcția momentului magnetic al atomului iar $\vec{\varepsilon}$ este un vector unitar normal la planele de reflexie, numit vector de împrăștiere. Dacă fasciculul de electroni este nepolarizat atunci valoarea medie $(\vec{q} \cdot \vec{\lambda})$ este nulă și rezultă

$$d\sigma = f_n^2 + q^2 f_M^2$$

care exprimă faptul că pentru un fascicul de neutroni nepolarizat se adună intensitățile împrăștierei magnetice și nucleare. Pentru a defini intensitatea totală

pentru orice reflexie se examinează valoarea efectivă a factorului de structură, deoarece $I \sim |F|^2$, iar

$$|F|^2 = |F_n|^2 + q^2 |F_M|^2 ; \quad q^2 = 1 - (\bar{\epsilon} \bar{m})^2 = \sin^2 \alpha$$

unde α este unghiul dintre vectorul împrăștiere și vectorul magnetizare iar

$$F_n = \sum_j f_{nj} \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{hu_j}{a_1} + \frac{kv_j}{a_2} + \frac{lw_j}{a_3} \right) \right\}$$

este factorul de structură al împrăștierei nucleare iar

$$F_m = \sum_j f_{mj} \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{hu_j}{a_1} + \frac{kv_j}{a_2} + \frac{lw_j}{a_3} \right) \right\}$$

este factorul de structură al împrăștierei magnetice. Pentru a se determina q^2 trebuie cunoscute dispunerea relativă a momentelor magnetice orientate și a vectorului de împrăștiere. Dacă momentele magnetice sunt paralele cu planul de reflexie considerat, atunci $\alpha = 90^\circ$, $q^2 = 1$ iar dacă momentele magnetice sunt perpendiculare pe plan atunci $\alpha = 0$ și $q^2 = 0$. Dacă momentele magnetice sunt orientate aleatoriu față de axele cristalografice, deși momentele din interiorul domeniului sunt paralele, atunci $q^2 = 2/3$. Pentru neutronii polarizați împrăștierea magnetică și cea nucleară sunt coerente. Factorul total de structură în cazul polarizării complete are forma

$$F = \sum_j \left\{ f_{nj} + (\bar{\lambda} \cdot \bar{q}_j) f_{mj} \right\} \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{hu_j}{a_1} + \frac{kv_j}{a_2} + \frac{lw_j}{a_3} \right) \right\}$$

Să considerăm că un fascicul de neutroni polarizat interacționează cu atomii dintr-un cristal de vanadium, care sunt de asemenea polarizați într-un câmp magnetic. Va apărea o depolarizare a fasciculului de neutroni difractat deoarece spinii atomilor de vanadium pot fi orientați fie paralel fie antiparalel cu spinii neutronilor incidenți. În primul caz factorul de structură, dat de ultima relație de mai sus, este proporțional cu $f_N + f_M$ iar în cel de al doilea caz este proporțional cu $f_N - f_M$. Factorul de depolarizare R al fasciculului de neutroni este definit ca raportul dintre intensitatea neutronilor difracți pe spini paraleli cu ai fasciculului incident și intensitatea neutronilor difracți pe spini antiparaleli

$$R = \frac{I(\uparrow\uparrow)}{I(\uparrow\downarrow)} = \left(\frac{f_N + f_M}{f_N - f_M} \right)^2$$

Dacă $f_M \ll f_N$ atunci $R = 1 + 4f_M/f_N$. Primul maxim al intensității reflectate este dat de planul (110), cel de al doilea maxim este dat de reflexia pe planul (200) etc. Factorul de depolarizare corespunzător, determinat experimental, are valoarea 0,9880 pentru reflexia pe planul (110) și valoarea 0,9920 pentru reflexia pe planul (200). În acord cu relația de mai sus se obține $f_M/f_N = -3 \cdot 10^{-3}$ pentru primul maxim și $-2 \cdot 10^{-3}$ pentru cel de al doilea maxim. Valoarea lui f_N obținută experimental este $-0,175$. Ca atare se obțin pentru f_M valorile $5,25 \cdot 10^{-4}$ și, respectiv $3,5 \cdot 10^{-4}$. Utilizând aceste două valori ale lui f_M se determină din relația (22.2) primii doi termeni din dezvoltarea lui $U(r)$

$$A_1 = 2,87 \cdot 10^{-1} \text{ (nm)}^{-2}, A_2 = 0,958 \cdot 10^{-1} \text{ (nm)}^{-2}$$

$$U(r) = r(A_1 \sin(2\pi r/d) + A_2 \sin(4\pi r/d) + \dots)$$

Cu aceste valori se obține pentru $U(r)$ curba reprezentată pe Fig. 2.66.

2.24. Dependența de temperatură a intensității liniilor de difracție

În cele studiate până aici s-a presupus că atomii ocupă poziții fixe în nodurile rețelei. În realitate atomii din cristal execută o mișcare de oscilație în jurul pozițiilor de echilibru.

Amplitudinea mișcării oscilatorii crește cu creșterea temperaturii. Rezultatul este că intensitatea fasciculelor reflectate după legea lui Bragg descrește cu creșterea temperaturii. Notăm cu $\vec{r}(t) = \vec{r}_o + \vec{u}(t)$ poziția instantanee a atomului care oscilează; $\vec{r}_o$ este poziția de echilibru iar $\vec{u}(t)$ este amplitudinea oscilației, care se consideră că are valoare mică. Presupunem că fiecare atom fluctuează independent în jurul poziției sale de echilibru. Diferența de fază dintre amplitudinea undei împrăștiată de către atomul aflat în poziția instantanee $\vec{r}$ și amplitudinea undei împrăștiată de către un atom situat în originea sistemului de referință este $\Delta\varphi = (\vec{r}_o + \vec{u})\vec{K}_g$, în acord cu ecuațiile lui Laue. Amplitudinea undei difractate, mediată termic, în direcția unui maxim de difracție se scrie

$$\langle A \rangle = A_o \langle \exp(-i\vec{u}\vec{K}_g) \rangle \quad (23.1)$$

unde $\langle \dots \rangle$ înseamnă medierea termică cu ajutorul statisticii Boltzmann, valabilă la temperatură înalte. A_0 este amplitudinea unei împrăștiate în absența oscilațiilor termice. Factorul exponențial din (23.1) reduce intensitatea radiației difractate. Dezvoltând exponențiala în serie se obține

$$\langle \exp(-i\vec{u}\vec{K}_g) \rangle = 1 - i\langle \vec{u}\vec{K}_g \rangle - \frac{1}{2}\langle (\vec{u}\vec{K}_g)^2 \rangle \quad (23.2)$$

unde $\langle \vec{u}\vec{K}_g \rangle = 0$, deoarece $\vec{u}$ reprezintă o mișcare termică dezordonată, necorelată cu direcția lui $\vec{K}_g$. De asemenea

$$\langle (\vec{u}\vec{K}_g)^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle u^2 \rangle K_g^2$$

Factorul $1/3$ apare deoarece se face media pe cele trei direcții, întrucât este implicată numai componenta lui $\vec{u}$ de-a lungul lui $\vec{K}_g$. Observăm că funcția

$$\exp\left[-\frac{1}{6}\langle u^2 \rangle K_g^2\right] = 1 - \frac{1}{6}\langle u^2 \rangle K_g^2 + \dots$$

are aceeași dezvoltare în serie ca și funcția (23.2). Intensitatea liniilor de difracție $I = \langle |A|^2 \rangle$ este dată de relația

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle K_g^2\right] \quad (23.3)$$

Factorul exponențial se numește factorul Debye-Waller. $\langle u^2 \rangle$ este media pătratică a deplasării unui atom. Energia pătratică medie $\langle E_p \rangle$ a deplasării unui oscilator armonic tridimensional classic este $(3/2) k_B T$ și prin urmare

$$\langle E_p \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (23.4)$$

unde C este constanta elastică, M este masa unui atom și $\omega = (C/M)^{1/2}$ este frecvența oscilatorului. Ecuația (23.3) devine

$$I(h, k, l) = I_o \exp \left[-\frac{k_B T K_g^2}{M \omega^2} \right] \quad (23.5)$$

Indicii h, k, l definesc vectorul $\vec{K}_g = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ unde $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ sunt vectorii rețelei reciproce. Scăderea cu temperatura a intensității nu este puternică, exponențială din (23.5) fiind apropiată de unitate în jurul temperaturii camerei. La temperaturi joase contribuie așanumitele vibrații de zero ale rețelei cristaline, care au energia $(3/2) \hbar \omega$. Aceasta este energia unui oscilator armonic cuantic în stare fundamentală. Deoarece energia potențială a oscilatorului este egală cu jumătate din energia lui totală, energia potențială medie (23.4) va fi

$$\langle E_p \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{4} \hbar \omega$$

de unde rezultă

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2M\omega}$$

și

$$I = I_o \exp \left[-\frac{3\hbar K_g^2}{2M\omega} \right]$$

la zero absolut. Pentru $K_g = 10^7 \text{ m}^{-1}$, $\omega = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ și $M = 10^{-25} \text{ kg}$ argumentul exponențialei este aproximativ egal cu 0,1 și $I/I_o = 0,9$. Aceasta înseamnă că la zero absolut 90% din intensitatea radiației este împrăștiată elastic iar 10% este împrăștiată inelastic. Intensitatea radiației descrește cu creșterea temperaturii. Efectul este mai mare în cazul K_g mare. Partea pierdută din intensitatea datorită creșterii temperaturii se regăsește ca un fond difuz deoarece în procesul de împrăștiere inelastică fotonul radiației X produce excitarea sau dezexcitarea unei vibrații a rețelei și își schimbă direcția și energia. Fiind determinat de rețeaua cristalină factorul de temperatură intervine în toate procesele de împrăștiere, indiferent de natura particulelor sau cuantelor de energie utilizate.

LEGATURA CRISTALINĂ

3.1. Forțele de interacțiune dintre atomi

Am văzut că structura solidului poate fi determinată folosind metodele de difracție studiate în capitolul 2. Acum ne propunem să studiem problema: ce menține laolaltă atomii într-un cristal ?. Coeziunea soidelor este realizată de către interacțiunea electrostatică atractivă dintre sarcinile negative ale electronilor și sarcinile pozitive ale nucleelor. Forțele gravitaționale sunt neglijabile iar forțele magnetice au doar un efect foarte slab asupra coeziunii. Este evident că pentru stabilitatea moleculelor și cristalelor trebuie să existe pe lângă forțele de atracție dintre atomi și forțe de respingere care, la distanțe de ordinal 10^{-8} cm, trebuie să compenseze forțele de atracție. Deformarea corpurilor confirmă acest punct de vedere asupra naturii forțelor de interacțiune. Pentru dilatarea unui corp se acționează împotriva forțelor de atracție iar pentru comprimarea lui se acționează împotriva forțelor de respingere. Pentru descrierea interacțiunii dintre atomi este mai comod să se opereze cu noțiunea de energie potențială de interacțiune dintre atomi și nu cu noțiunea de forță de interacțiune. Să presupunem că energia potențială $U(R)$ depinde numai de distanța R dintre atomi. Să considerăm doi atomi, unul plasat în originea O și altul plasat în punctul A care se poate deplasa de-a lungul axei R (Fig. 3.1).

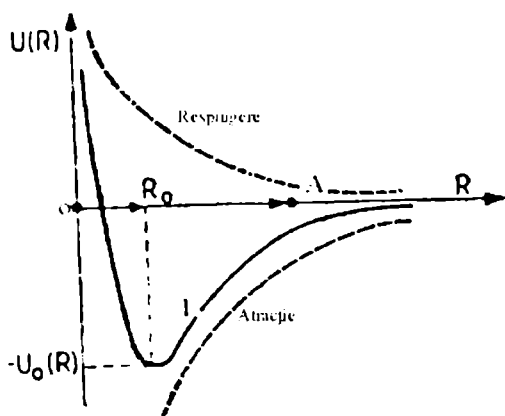


Fig. 3.1

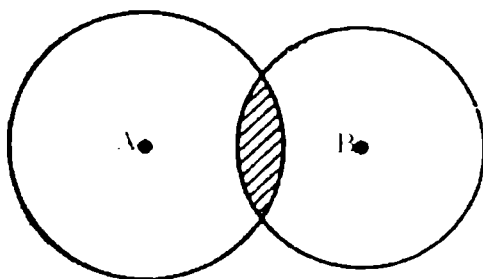


Fig. 3.2

Energia potențială este determinată până la o constantă, astfel că pentru $R \rightarrow \infty$ se poate considera $U = 0$. Notăm cu $\vec{R} = \vec{OA}$ vectorul de poziție al atomului A față de originea O. Forța care acționează asupra atomului A este

$$\vec{F} = -\frac{dU}{d\vec{R}} = -\frac{dU}{dR} \frac{d\vec{R}}{dR} = -\frac{dU}{dR} \frac{\vec{R}}{R}$$

Această forță este de atracție când $dU/dR > 0$ ($\vec{F}$ este antiparalel cu $\vec{R}$) și este de respingere când $dU/dR < 0$, ($\vec{F}$ este paralel cu $\vec{R}$). În Fig. 3.1 sunt reprezentate cu linie întreruptă energiile potențiale în cazul respingerii și atracției pentru orice valoare a lui R. Curba 1 reprezintă cazul complex când atomii se atrag pentru $R > R_o$ și se resping pentru $R < R_o$. La $R = R_o$, $(dU/dR)_{R_o} = 0$, adică $\vec{F} = -(dU/dR)_{R_o} (\vec{R}_o/R_o) = 0$ și sistemul celor doi atomi se găsește în stare de echilibru. În plus, sistemul va fi stabil dacă în punctul R_o energia potențială este minimă, adică $(d^2U/dR^2)_{R_o} \equiv \beta > 0$. Pentru deplasări mici ale atomului A din poziția de echilibru se poate scrie

$$U(R) = U(R_o) + \left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_o} (R - R_o) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_o} (R - R_o)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dR^3}\right)_{R_o} (R - R_o)^3 + \dots$$

Deoarece în jurul punctului $R = R_o$ forțele de respingere cresc mai rapid decât scad forțele de atracție, atunci $(d^3U/dR^3)_{R_o} \equiv -2\gamma < 0$. Notând $U(R_o)$ cu $-U_o$ și deplasarea atomului A din poziția de echilibru cu $x = R - R_o$, se obține

$$U(R) + U_o = \frac{1}{2} \beta x^2 - \frac{1}{2} \gamma x^3$$

Forța care acționează asupra atomului A când se deplasează în jurul poziției de echilibru de-a lungul axei R este

$$F = -\frac{dU}{dR} = -\beta x + \gamma x^2$$

ceea ce arată că atomii în nodurile rețelei cristaline efectuează oscilații neliniare. În aproximația $F = -\beta x$, forța de interacțiune este cuasielastice. Pentru $R = R_o$, ca ordin de mărime $\beta \approx \gamma R_o$. Prin urmare, pentru a se forma molecule și cristale stabile trebuie ca energia potențială de interacțiune să fie dată de curba 1 din Fig. 3.1. O asemenea energie potențială poate fi scrisă sub forma

$$U(R) = \frac{D}{R^m} - \frac{B}{R^n} \quad (3.1)$$

primul termen descriind forțele repulsive iar al doilea forțele atractive. Pentru ca interacțiunea să fie repulsivă la distanțe R mici trebuie ca $m > n$. Din condiția de echilibru a energiei potențiale, $(dU/dR)_{R_0} = 0$, se poate evalua distanța de echilibru

$$R_0 = \left(\frac{mD}{nB} \right)^{\frac{1}{m-n}}$$

Așa cum vom arăta în ultimul paragraf al acestui capitol relația (3.1) poate fi demonstrată pe cale cuantică. De asemenea, un calcul anterior al forțelor de respingere pe cale cuantică conduce la înlocuirea primului termen din relația (3.1) cu $D \exp(-R/a)$ care diferă puțin de D/R^m pentru valori ale lui m de ordinal 9–11. În relațiile de mai sus, D , B , m , n , a sunt mai mari decât zero.

3.2. Forțele de respingere interatomică din cristal

Interacțiunea de respingere dintre doi atomi are mai multe cauze: interacțiunea coulombiană dintre nuclee, interacțiunea coulombiană dintre electronii celor doi atomi în regiunea suprapunerii stărilor electronice, care este regiunea hașurată din Fig. 3.2 unde se reprezintă doi atomi A și B situați unul față de altul la o distanță mai mică decât $2r$ (r este raza atomului, considerat de formă sferică). În afara acestor interacții, coulombiene, mai apare o forță de respingere datorită creșterii energiei cinetice a electronilor în regiunea unde stările electronice se suprapun, datorită principiului lui Pauli. Conform principiului lui Pauli doi electroni nu pot să ocupe aceeași stare cuantică, astfel că atunci când distribuțiile de sarcină a doi atomi se suprapun, apare o tendință a electronilor atomului A de a ocupa stările atomului B și invers. Distribuțiile electronice ale atomilor cu pături apropiate se pot suprapune numai dacă o parte din electroni trec pe stări libere de energie mai mare ale atomilor. În acest fel suprapunerea electronilor mărește energia totală a sistemului și dă o contribuție la interacțiunea de respingere. Pentru a stabili acest lucru să considerăm electronii din regiunile de suprapunere ca electroni liberi ce alcătuiesc un gaz Fermi degenerat la $T = 0$ K. Să considerăm un volum ΔV care conține ΔN electroni în starea de energie cea mai joasă. Conform principiului lui Pauli într-o celulă elementară din spațiul fazelor, de volum $(\Delta x \Delta y \Delta z) (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z) = (2\pi\hbar)^3$ nu pot să existe mai mult de doi electroni, cu spinul opus. În starea de energie cea mai joasă cei ΔN electroni vor umple în spațiul impulsurilor o sferă de rază p_0 determinată din condiția

$$2 \frac{\text{spatiul total al fazelor}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2\Delta V(4\pi/3)p_o^3}{(2\pi\hbar)^3} = \Delta N$$

de unde

$$p_o = 2\pi\hbar \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3}$$

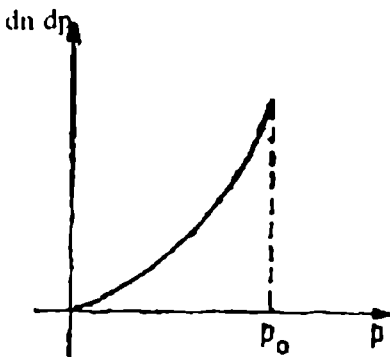
unde $n = \Delta N / \Delta V$ este concentrația electronilor. Energia cinetică maximă a electronilor este

$$E_o = \frac{1}{2m} p_o^2 = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}$$

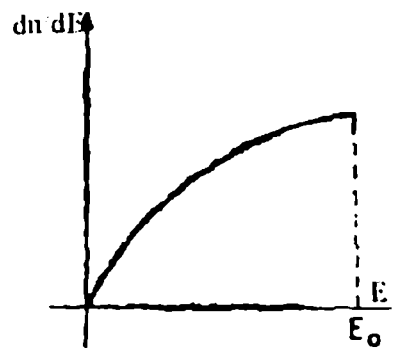
Numărul de stări cuantice pe unitatea de volum cu impulsul cuprins în intervalul $p, p + dp$ este

$$dn = 2 \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}$$

Densitatea de stări cuantice în spațiul impulsurilor, dn/dp este reprezentată în Fig. 3.3.a.



a)



b)

Fig. 3.3

Pentru a trece la densitatea de stări în spațiul energiei, în intervalul $E, E + dE$, folosim relația

$$E = \frac{p^2}{2m}; \quad dp = (2m)^{1/2} \frac{1}{2\sqrt{E}} dE$$

Introducând în relația de mai sus se obține

$$\frac{dn}{dE} = \frac{8\sqrt{2\pi m^{3/2}} \sqrt{E}}{(2\pi\hbar)^3}$$

Densitatea de stări cuantice în spațiul energiilor este reprezentată în Fig. 3.3.b. Densitatea de energie cinetică a electronilor, pe unitatea de volum, este

$$E_c = \frac{1}{2m} \int p^2 dn = \frac{8\pi}{2m(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_0} p^4 dp = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2 n^{5/3}}{10m} \quad (3.2)$$

Variația de energie cinetică în regiunea de suprapunere a electronilor este

$$\Delta E_c = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2}{10m} \left[(n_A + n_B)^{5/3} - n_A^{5/3} - n_B^{5/3} \right] > 0$$

Se observă că efectul suprapunerii electronilor atomilor A și B conduce la creșterea energiei cinetice a electronilor în sistem și deci la apariția unei forțe de respingere care este cu atât mai mare cu cât distanța dintre atomi este mai mică. La aceste forțe de respingere se adaugă forțele de respingere coulombiene dintre nucleele A și B precum și forțele de respingere dintre electronii celor doi atomi. Dacă se iau în considerare și efectele de schimb electronic, la aceste forțe de respingere se adaugă, de asemenea, forțele de schimb, atractive, dar acestea nu modifică calitativ situația prezentată mai sus.

3.3. Legătura ionică

Există în principal în solid patru tipuri principale de legături interatomice: legătura ionică sau heteropolară, legătura covalentă, legătura van der Waals și legătura metalică. Un caz aparte îl prezintă legătura de hidrogen. Trebuie remarcat că în majoritatea solidelor legăturile au un caracter mixt și când spunem că un cristal este caracterizat de un anumit tip de legătură chimică ne referim la faptul că acest tip de legătură este predominant. Cristalele ionice sunt alcătuite din ioni pozitivi și negativi, un ion negativ având ca vecini de ordinal întâi ioni pozitivi și viceversa. Configurațiile electronice ale tuturor ionilor unui cristal ionic simplu

corespund păturilor electronice închise, ca la atomii gazelor inerte. De exemplu, atomul de litiu are configurația $1s^2 2s$ iar atomul de fluor are configurația $1s^2 2s^2 2p^5$. În cristalul ionic LiF ionul de Li^+ are configurația $1s^2$ (ca a heliului) iar ionul de F^- are configurația $1s^2 2s^2 2p^6$ (ca a neonului) deoarece un electron de pe starea $2s$ a Li a trecut pe starea $2p$ a F. Atomul de Na are configurația $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, atomul de Cl are configurația $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. În cristalul ionic de NaCl electronul $3s$ de pe Na trece pe nivelul $3p$ al Cl și ionii rezultanți au configurațiile, Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$ și Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, aceleași cu ale gazelor inerte Ne și, respectiv Ar. Energia de legătură a cristalelor ionice este în principal electrostatică și se numește energie Madelung. Presupunem că energia de interacție electrostatică dintre doi ioni poate fi scrisă

$$U_{ij} = \lambda_{ij} \exp\left(-|\vec{r}_{ij}|/\rho\right) \pm \frac{q^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (3.3a)$$

sau

$$U_{ij} = \frac{A}{|\vec{r}_{ij}|^n} \pm \frac{q^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (3.3b)$$

unde semnul plus se ia pentru sarcini de același semn și semnul minus pentru sarcini de semn contrar. Primul termen reprezintă interacțiunea de respingere datorită suprapunerii și acțiunii principiului lui Pauli. λ , ρ , A și n sunt constante ce urmează a fi determinate din valorile experimentale ale constantei rețelei și compresibilității. Termenul al doilea din ecuațiile (3.3) este energia potențială Coulomb, care este atractivă între ionii de semn opus și de respingere între ionii de același semn. Sarcinile ionilor sunt $\pm q$ (pentru ionul pozitiv semnul plus iar pentru ionul negativ semnul minus). Energia de interacție a ionului i cu restul ionilor este o sumă

$$U_i = \sum_j U_{ij} \quad (3.4)$$

unde sumarea se efectuează pe toți ionii cu excepția lui $j = i$. Se introduce mărimea p_{ij} astfel că $|\vec{r}_{ij}| \equiv p_{ij} R$, unde r este distanța până la primii vecini din cristal. Energia totală a unui cristal compus din N molecule sau $2N$ ioni este

$$U = NU_i \quad (3.5)$$

Energia totală de coeziune este energia necesară pentru a separa cristalul în ioni individuali depărtați la infinit unul de altul. În relația (3.5) se ia N și nu $2N$ deoarece se numără interacția dintre două perechi o singură dată. Dacă considerăm că termenul de interacție de respingere (primul termen din relația (3.3)) acționează numai între primii vecini (vecinii cei mai apropiați) și notăm numărul lor cu Z , atunci

$$U = NU_i = N \left(Z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o R} \right) \quad (3.6a)$$

sau

$$U = N \left(\frac{ZA}{R^n} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o R} \right) \quad (3.6b)$$

unde

$$\alpha = \sum_{j \neq i} \frac{(\pm 1)}{P_{ij}} \quad (3.7)$$

este constanta lui Madelung pe care o vom evalua în cele ce urmează.

3.3.1. Calculul constantei lui Madelung pentru rețelele unidimensională, bidimensională și tridimensională

Să considerăm inițial un șir de ioni (o rețea unidimensională., Fig. 3.4) alternanți, să alegem un ion negativ ca ion de referință și să notăm cu R distanța dintre doi ioni adiacenți. În acest caz

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right]$$

și deci

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right] = 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j-1}}{j} = 2 \ln 2 = 1,386 \quad (3.8)$$

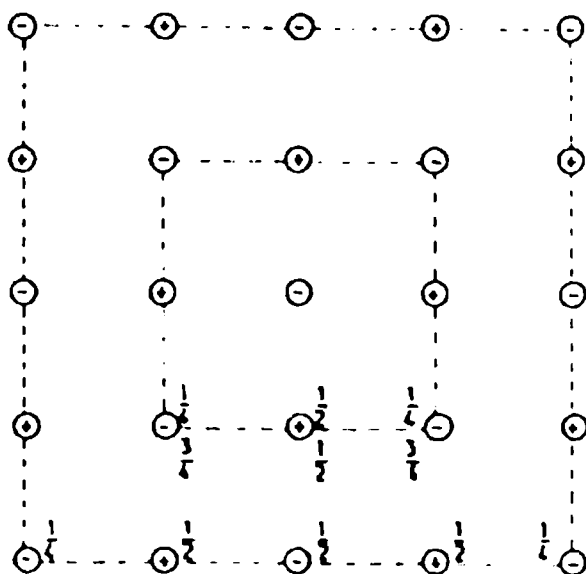
Factorul 2 apare deoarece există doi ioni, unul la dreapta și altul la stânga ionului de referință. Sumarea (3.8) s-a făcut pe baza relației

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

Să calculăm acum constanta lui Madelung pentru o rețea plană (reprezentată în Fig. 3.5)



Fig. 3.4



$$U_M = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o R_o}$$

unde

$$\alpha = 4 - \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{2} + \frac{8}{\sqrt{5}} - \frac{4}{\sqrt{8}} + \frac{4}{3} - \frac{8}{\sqrt{10}} + \dots$$

unde am considerat termenii proveniți de la ionii vecini în ordine crescătoare a distanței față de ionul central. Se observă că această serie nu converge evident ca să ne oprim la un anumit termen și să considerăm o valoare aproximativă cu o precizie cât mai mare: de exemplu suma primilor trei termeni este negativă (ceea ce dă o forță repulsivă) iar termenul al șaselea (+ 2,75) este comparabil cu termenul al șaptelea (– 2,53). Pentru ca seria să fie convergentă trebuie ca termenii succesivi să fie aranjați astfel ca contribuțiile termenilor pozitivi și negativi să se compenseze în parte. Aceasta se poate obține grupând termenii astfel încât să existe grupuri de ioni neutri, sau aproape neutri, împărțind după caz un ion la mai multe grupuri și utilizând sarcini fracționare, așa cum este notat pe Fig. 3.4. Aici sarcinile sunt împărțite în așa fel încât suma algebrică a sarcinilor dintre două careuri este nulă. Contribuția primului careu este

$$\alpha_1 = \frac{4}{2} - \frac{4}{4\sqrt{2}} = 1,293$$

Contribuția sarcinilor dintre cel de al doilea și primul careu este

$$\alpha_2 = \frac{4}{2} - \frac{3}{\sqrt{2}} - 1 + \frac{4}{\sqrt{5}} - \frac{1}{\sqrt{8}} = 0,314$$

Contribuția sarcinilor dintre cel de al treilea careu (nereprezentat pe figură) și cel de al doilea careu este

$$\alpha_3 = -1 + \frac{4}{\sqrt{5}} - \frac{3}{\sqrt{8}} + \frac{2}{3} - \frac{4}{\sqrt{10}} + \frac{4}{\sqrt{13}} - \frac{1}{\sqrt{18}} = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

Se obține $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1,61$.

Pentru cristalul masiv, în trei dimensiuni, de exemplu NaCl, Fig. 3.6, care are structură cubică cu fețe centrate, pentru calculul constantei lui Madelung, considerăm cuburi în jurul ionului de referință, negativ, și socotim sarcinile de pe

fețele cubului ca fiind împărțite între două celule, sarcinile de pe muchii ca fiind împărțite între patru celule iar sarcinile din vârfuri ca fiind împărțite între opt celule. Dacă luăm ca primă celulă cubul corespunzător primei sfere de coordinație care înconjoară ionul de referință negativ acesta interceptează 6 sarcini pozitive de pe fețele cubului, 12 sarcini negative de pe muchiile cubului și 8 sarcini pozitive din vârfurile cubului. Contribuția la α a primului cub este

$$\alpha = \frac{6/2}{1} - \frac{12/4}{\sqrt{2}} + \frac{8}{8\sqrt{3}} = 1,46$$

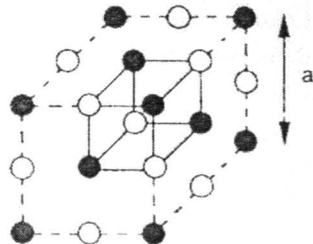


Fig. 3.6

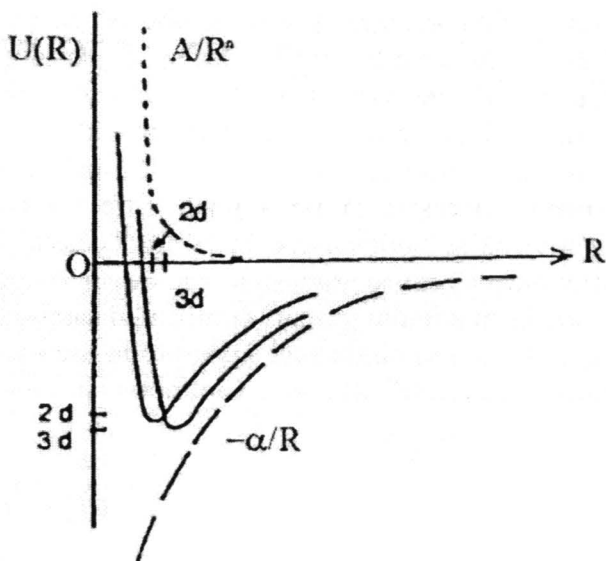


Fig. 3.7

Dacă se iau în considerare și ionii din următorul cub, mai mare, care cuprinde cubul inițial, se obține $\alpha = 1,75$, valoare foarte apropiată de valoarea exactă $\alpha = 1,747565$ pentru NaCl. Pentru CsCl (structură cubică simplă) se obține $\alpha = 1,762675$ iar pentru ZnS cubică (blenda de zinc) se obține $\alpha = 1,6381$. Utilizând expresia (3.6b) pentru energia totală (de repulsie și de atracție) găsim distanța dintre doi ioni la echilibru din condiția

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0 \quad (3.9)$$

de unde

$$R_o^{n-1} = \frac{4\pi\epsilon_o nZA}{\alpha q^2} \quad (3.10)$$

Să evaluăm raportul dintre distanțele dintre cei mai apropiați vecini R_o pentru NaCl masiv (3d) și rețea planară (2d). Avem

$$\frac{a_o(2D)}{a_o(3D)} = \frac{R_o(2D)}{R_o(3D)} = \left[\frac{Z(2D)}{Z(3D)} \cdot \frac{\alpha(3D)}{\alpha(2D)} \right]^{\frac{1}{1-n}} = \left[\frac{4}{6} \cdot \frac{1.75}{1.61} \right] = 0,96$$

Rezultă că constanta rețelei ionice plane este cu 4% mai mică decât constanta rețelei ionice din cristalul masiv al aceluiași material (în cazul de față, NaCl). Din (3.10) se obține

$$A = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{R_o^{n-1}}{nZ}$$

care introdusă în (3.6b) dă pentru energia de coeziune pe moleculă valoarea

$$U(R_o) = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o R_o} \left[\frac{1}{n} - 1 \right] \quad (3.11)$$

Raportul

$$\frac{U(2D)}{U(3D)} = \frac{\alpha(2D)}{\alpha(3D)} \frac{R_o(3D)}{R_o(2D)} = \left[\frac{\alpha(2D)}{\alpha(3D)} \right]^{\frac{n}{n-1}} \left[\frac{Z(2D)}{Z(3D)} \right]^{\frac{1}{1-n}} = 0,957$$

de unde rezultă că energia de coeziune a rețelei plane este cu 4% mai mică decât energia de coeziune a cristalului masiv. Curbele pentru cele două cazuri sunt reprezentate în Fig. 3.7. Dacă luăm energia de respingere de formă exponențială ca în relația (3.6a) atunci distanța dintre atomi la echilibru se găsește din ecuația

$$\left(\frac{dU}{dR} \right)_{R=R_o} = -\frac{NZ\lambda}{\rho} \exp\left(-\frac{R_o}{\rho}\right) + \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o R_o^2} = 0$$

și este dată de expresia

$$R_o^2 \exp\left(-\frac{R_o}{\rho}\right) = \frac{\rho \alpha q^2}{4\pi \epsilon_o Z \lambda} \quad (3.12)$$

Din (3.6a) și (3.12) se obține energia totală a unui cristal alcătuit din $2N$ ioni, la distanța de echilibru R_o , adică energia de coeziune

$$U = -\frac{N \alpha q^2}{4\pi \epsilon_o R_o} \left(1 - \frac{\rho}{R_o}\right) \quad (3.13)$$

Dacă se împarte la N (numărul total de perechi de ioni) se obține energia de coeziune pe moleculă.

3.3.2. Modulul de compresibilitate

Pentru a găsi valoarea energiei de coeziune (3.11) sau (3.13) se determină n sau ρ și λ din măsurarea experimentală a modulului de compresibilitate. Modulul de compresibilitate B se definește cu ajutorul relației

$$B = -V \frac{dp}{dV}$$

unde V este volumul și p este presiunea. Valoarea inversă a modulului de compresibilitate se numește compresibilitate. La zero absolut entropia este constantă, astfel că energia internă a cristalului este formată numai din energia potențială a rețelei cristaline, schimbul de căldură fiind exclus. Din primul principiu al termodinamicii $dQ = dU + pdV = 0$ se obține $dU = -pdV$, sau $p = -dU/dV$ și $dp/dV = -d^2U/dV^2$. Prin urmare,

$$B = V \left(\frac{d^2U}{dV^2} \right) \quad (3.14)$$

Considerând $U = U[R(V)]$ rezultă

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR} \frac{dR}{dV}; \quad \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{dR^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dR} \frac{d^2R}{dV^2}$$

Pentru rețeaua clorurii de sodiu, $V = 2NR^3$ este volumul ocupat de N molecule iar R este distanța până la primii vecini (volumul pe moleculă este $a^3/4$ iar $a = 2R$). Deoarece $dR/dV = 1/6NR^2$, se obține

$$B = \frac{1}{18NR_o} \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_o} \quad (3.15)$$

Am avut în vedere că la echilibru $R = R_o$ și $dU/dR = 0$. Introducem în (3.13) energia de coeziune dată de (3.6a) sau (3.6b). Considerând expresia dată de (3.6a) scriem

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_o} = \frac{NZ\lambda}{\rho^2} e^{-R_o/\rho} - \frac{2N\alpha q^2}{R_o^3} = \frac{N\alpha q^2}{R_o^3} \left(\frac{R_o}{\rho} - 2 \right)$$

Astfel, modulul de compresibilitate este

$$B = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o \cdot 18R_o^4} \left(\frac{R_o}{\rho} - 2 \right) \quad (3.16)$$

Pentru NaCl $\alpha = 1,7476$ se obține $\alpha q^2/4\pi\epsilon_o = 40,26 \cdot 10^{-29} \text{ N}\cdot\text{m}^2$. Valorile experimentale ale lui R_o și B sunt $R_o = 2,814 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $B = 1,97 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$. Din (3.16) se obține

$$\begin{aligned} \frac{R_o}{\rho} &= \frac{4\pi\epsilon_o \cdot 18R_o^4 \cdot B}{\alpha q^2} + 2 = 8,58; \quad \rho = 0,328 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\ \lambda &= \rho \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^{R_o/\rho}}{ZR_o^2} = 1480 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 925 \text{ eV} \end{aligned}$$

Pentru NaCl numărul vecinilor cei mai apropiați $Z = 6$.

Pentru a determina energia de coeziune se introduc în (3.13) valorile determinate mai sus și se obține pentru energia de coeziune pe moleculă valoarea $U = -7,9 \text{ eV}$, în bună concordanță cu valoarea experimentală. Expresată în kcal/mol energia găsită din relația (3.13) este de 182 kcal/mol, pentru $N = 6,02 \cdot 10^{26}$ molecule pe kmol, iar valoarea obținută experimental este de 184,7 kcal/mol. Pentru valoarea lui $\rho = R_o/8,58$ găsită mai sus, rezultă că energia de coeziune este dominată de contribuția Madelung. Pentru CsCl, $R_o = 0,357 \text{ nm}$, $B = 2,92 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$, $\alpha = 1.7627$, $Z = 8$, se găsește $R_o/\rho = 18$, $U(R_o) = -155,1 \text{ kcal/mol}$.

3.4. Legătura covalentă

Legătura covalentă în solid este legătura în care rolul important îl joacă interacțiunea dintre atomii cei mai apropiați. Legătura covalentă în cristale se poate înțelege pe baza chimiei cuantice a moleculei. În cele ce urmează vom considera cel mai simplu model de legătură și anume o moleculă biatomică cu un singur electron de legătură (Fig. 3.8.a).

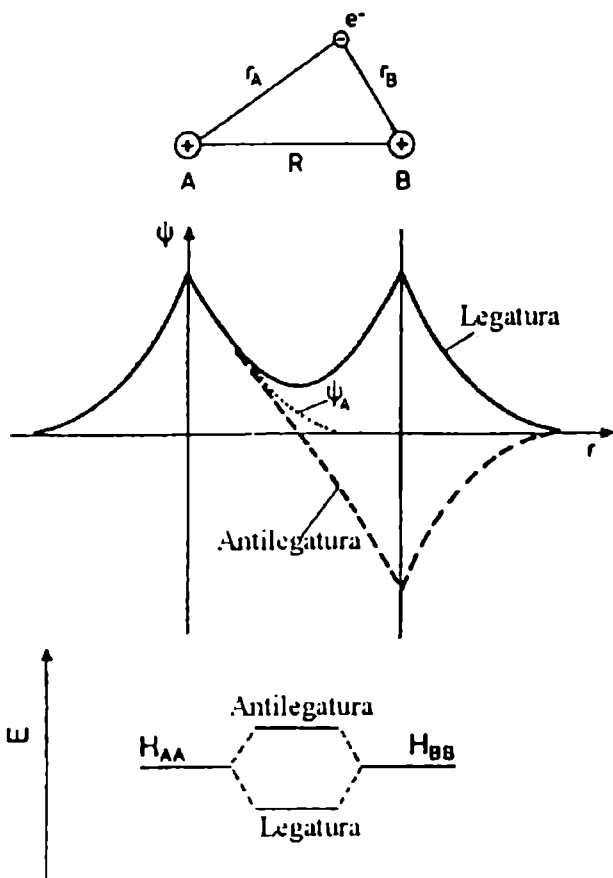


Fig. 3.8

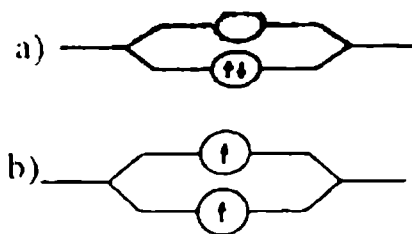


Fig. 3.9

Hamiltonianul acestei molecule se scrie

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_A q^2}{4\pi\epsilon_o r_A} - \frac{Z_B q^2}{4\pi\epsilon_o r_B} + \frac{Z_A Z_B q^2}{4\pi\epsilon_o R} \quad (4.1)$$

unde primul termen reprezintă energia cinetică a electronului iar ceilalți termeni reprezintă interacțiunea Coulomb dintre parteneri. Valorile proprii ale energiei electronului în moleculă se găsesc rezolvând ecuația lui Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.2)$$

unde Ψ este funcția de undă a electronului în moleculă, numită orbitalul molecular al electronului. Electronul aflat în câmpul celor două nuclee își modifică funcția de undă prin deformarea orbitalilor atomici, rezultând orbitali noi, numiți orbitali moleculari. Considerăm orbitalul molecular ca o combinație liniară de orbitali atomici

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \quad (4.3)$$

unde Ψ_A și Ψ_B sunt funcțiile de undă ale electronului în atomii A și, respectiv B, considerați separați. Energia stării fundamentale se calculează folosind soluția aproximativă

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d^3 r}{\int \Psi^* \Psi d^3 r} \quad (4.4)$$

Introducând (4.3) în (4.4) se obține

$$E = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (4.5)$$

unde

$$S = \int \Psi_A \Psi_B d^3 r; \quad H_{AA} = \int \Psi_A H \Psi_A d^3 r; \quad H_{AB} = \int \Psi_A H \Psi_B d^3 r$$

S se numește integrala de suprapunere. Cele mai bune valori ale lui c_A și c_B sunt cele care conduc la o valoare minimă a lui E. Prin urmare efectuăm operațiile

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

care conduc la următoarele ecuații seculare

$$c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - ES) = 0$$

$$c_A(H_{AB} - ES) + c_B(H_{BB} - E) = 0$$

Acest sistem de ecuații omogene are soluție diferită de zero dacă determinantul său este egal cu zero, adică

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES)^2 = 0$$

Dacă nucleele sunt identice cei doi atomi separați au aceeași valoare a energiei, adică $H_{AA} = H_{BB}$. În moleculă apar două orbitale moleculare noi cu valorile energiei

$$E = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (4.6)$$

Din această relație rezultă că suprapunerea spațială a funcțiilor de undă Ψ_A și Ψ_B conduce la despicarea nivelului de energie original $H_{AA} = H_{BB}$ în două nivele de energie (Fig. 3.8.c) unul inferior și altul superior. Orbitalul molecular corespunzător nivelului inferior se numește orbital de legătură iar cel corespunzător nivelului de energie superior se numește orbital de antilegătură. În cazul moleculei biatomice considerate orbitalul molecular de legătură este format din suma lui Ψ_A și Ψ_B , adică $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$ ($c_A = c_B$ pentru nuclee identice) ceea ce conduce la creșterea densității de sarcină electronice dintre nuclee așa cum se observă pe Fig. 3.8.b. Orbitalul de antilegătură este egal cu diferența dintre Ψ_A și Ψ_B , adică $\Psi = \Psi_A - \Psi_B$ ceea ce conduce la o scădere a densității de sarcină dintre nuclee. Legătura covalentă este asociată cu creșterea densității de sarcină dintre atomii care formează o moleculă sau un corp solid. Această legătură este determinată de suprapunerea funcțiilor de undă. În moleculă electronul ocupă orbitalul cu energia cea mai joasă ceea ce determină o micșorare a energiei totale. Această micșorare corespunde energiei de legătură a legăturii covalente. Un orbital molecular poate conține numai doi electroni, cu spinul de semn opus, conform principiului lui Pauli, așa cum se reprezintă în Fig. 3.9.a, pentru starea fundamentală a moleculei. În Fig. 3.9.b este reprezentată starea excitată a acestei molecule în care un electron ocupă nivelul fundamental (de legătură) iar celălalt electron ocupă nivelul superior (de antilegătură). Această situație este specifică modelului cu un singur electron prezentat aici. În paragraful următor vom prezenta modelul cu doi electroni, unde apare interacția de schimb, în care starea excitată nu poate conține decât tot doi electroni, ca și starea fundamentală, însă cu spinii orientați în același sens (acest cuplaj este specific feromagnetismului). Pentru formarea legăturii covalente atomii trebuie să posede asemenea electroni

care să formeze prin apropierea lor perchi cu spinii antiparaleli. Cu alte cuvinte trebuie ca orbitalii atomici care participă la legătura covalentă să fie numai parțial ocupați, adică să posede mai puțin de 2 electroni. S-a introdus noțiunea de orbital molecular ca o combinație liniară de orbitali atomici. Pentru determinarea configurației electronice a moleculelor mai complexe s-a impus în chimia cuantică formularea principiului suprapunerii maxime. Conform acestui principiu energia orbitalilor moleculari este minimă atunci când suprapunerea orbitalilor atomilor ce formează molecula este maximă, ceea ce implică determinarea distribuției spațiale de sarcină $e |\Psi|^2$. Să luăm ca exemplu carbonul care are legătură covalentă tetraedrală. Având în vedere configurația electronică a carbonului $1s^2 2s^2 2p^2$ ar trebui ca atomul de carbon să poată participa numai la două legături covalente, corespunzătoare celor doi orbitali p fiecare fiind ocupat de câte un electron. Totuși, atunci când acești atomi formează cristalul este clar că o micșorare mai mare a energiei totale are loc atunci când se suprapun patru orbitali de legătură. Acest fapt este confirmat și de structura cristalină a carbonului. Într-un model simplificat această legătură covalentă tetraedrică se poate înțelege astfel. Unul din electronii de pe orbitalul 2s este excitat pe un orbital p liber. Fiecare din orbitalii p și orbitalul s conțin acum câte un singur electron și astfel fiecare din ei poate participa la câte o legătură covalentă. Suprapunerea cu funcțiile de undă ale vecinilor cei mai apropiați este maximă dacă se formează patru noi funcții ca o combinație liniară a orbitalilor originali $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Acești noi orbitali moleculari se numesc hibrizi sp^3 și crearea lor se numește hibridizare. Câștigul de energie care se produce prin suprapunerea în configurația tetraedrală este suficient de mare pentru a suplini energia necesară unui electron pentru a trece de pe nivelul 2s pe nivelul 2p. În structura diamantului fiecare atom de carbon este înconjurat de alți patru atomi aranjați în vârfurile unui tetraedru (Fig. 3.10) astfel că în hibridizarea sp^3 toți electronii disponibili se distribuie astfel la vecini încât numai orbitalii de legătură sunt ocupați. Aceasta conduce la o bandă de valență complet plină care este separată de următoarea bandă superioară (de antilegătură) printr-o bandă interzisă.

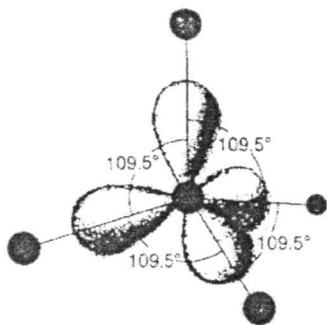


Fig. 3.10

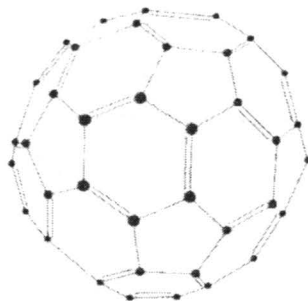


Fig. 3.11

La temperaturi joase solidele cu legătură covalentă sunt neconductoare. Dacă banda interzisă nu este prea mare electronii pot trece prin excitare termică în banda liberă și participă la procesul de conducție. Funcțiile de undă $2sp^3$ ale atomului de carbon în legătura tetraedrică sunt suprapuneri liniare ale funcțiilor de undă atomice hidrogenoide $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

$$\begin{aligned}\phi_1 &\equiv \phi(2s) = ce^{-\rho} (1 - \rho) \\ \phi_2 &\equiv \phi(2p_z) = ce^{-\rho} \rho \cos \varphi \\ \phi_3 &\equiv \phi(2p_x) = ce^{-\rho} \sin \theta \cos \varphi \\ \phi_4 &\equiv \phi(2p_y) = ce^{-\rho} \sin \theta \sin \varphi \\ \rho &= \frac{Zr}{2a_0}\end{aligned}\tag{4.7}$$

unde Z este sarcina nucleară, în cazul de față a carbonului iar a_0 este raza Bohr. Scriem funcțiile de undă în legătura tetraedrică sub forma

$$\Psi_i(2sp^3) = \sum_j a_{ij} \phi_j ; i, j = 1, 2, 3, 4\tag{4.8}$$

Funcțiile Ψ_i ca și funcțiile ϕ_j sunt ortonormate

$$\int \Psi_i^* \Psi_k d^3r = \delta_{ik}\tag{4.9}$$

Din (4.8) și (4.9) rezultă

$$\sum_j a_{ij} a_{kj} = \delta_{ik} ; a_{ij} = a_{ji}^*\tag{4.10}$$

Să ne referim la funcția hibridă Ψ_1 . Direcția din spațiu în care această funcție are valoarea maximă este arbitrară. Alegem această direcție ca fiind diagonală $[111]$ a unui cub în centrul căruia se găsește atomul de carbon și care are laturile paralele cu axele x, y, z . În acest caz avem egalitatea coeficienților $a_{12} = a_{13} = a_{14}$ și deci scriem

$$\Psi_1 = a_{11} \phi_1 + a_{12} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4)\tag{4.11}$$

unde având în vedere condiția de ortonormare (4.10)

$$a_{11}^2 + 3a_{12}^2 = 1 \quad (4.12)$$

De asemenea, pentru direcția aleasă a diagonalei

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}; \quad \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad \sin \varphi = \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4.13)$$

Dacă normăm la unitate funcțiile atomice (4.7) pe o sferă de rază unitate acestea devin

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ \phi_2 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ \phi_3 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \\ \phi_4 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \quad (4.14)$$

care, având în vedere (4.13), devin

$$\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \phi_4 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (4.15)$$

Astfel, funcția (4.11) se scrie

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(a_{11} + \sqrt{3} \sqrt{1 - a_{11}^2} \right) \quad (4.16)$$

Punem condiția ca această funcție să fie maximă în raport cu a_{11} , adică efectuăm $d\Psi_1/da_{11} = 0$. Se obține $a_{11} = 1/2$ și din (4.12), $a_{12} = 1/2$. Introducând această valoare a lui a_{11} în (4.16) se obține valoarea maximă a lui $\Psi_1 = 2 / (4\pi)^{1/2}$. Procedând în mod similar cu celelalte funcții hibride se poate scrie

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \\
 \Psi_2 &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \\
 \Psi_3 &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4) \\
 \Psi_4 &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

Aceste funcții sunt orientate în direcțiile $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ dintr-un cub, adică spre vârfurile unui tetraedru regulat în centrul căruia se află atomul de carbon. Ele sunt echivalente și diferă între ele numai prin orientarea în spațiu. Fiecare are valoarea maximă $2 / (4\pi)^{1/2}$; aceasta este cea mai mare valoare care poate rezulta din suprapunerea liniară a funcțiilor 2s și 2p. Așa cum se observă pe Fig. 3.10 densitatea electronică este concentrată în lungul axei ce unește doi atomi. Acest tip de legătură covalentă se numește legătură de tip σ . Vom vedea mai departe că există și un alt tip de legătură covalentă, cea în care densitatea electronică se concentrează într-un plan perpendicular pe axa ce unește cei doi atomi și aceasta se numește legătură covalentă de tip π . O structură spațială interesantă, care implică orbitali moleculari de tip sp^3 , este fulerena al cărei reprezentant prominent este C_{60} (Fig. 3.11). Structura arată ca o minge de fotbal. Pentru ca structura să se închidă, în afară de hexagoane conține și pentagoane: 20 de hexagoane și 12 pentagoane. Prin includerea a mai multe hexagoane se pot obține molecule mai mari. Cu asemenea molecule complexe se pot forma cristale tridimensionale dacă se adaugă metale alcaline sau alcalino-pământoase. În afară de diamant, legătură covalentă tetraedală (saturată) prezintă și alte elemente din grupa a patra ca Si, Ge, α -Sn. Energia de legătură pentru aceste cristale pur covalente este: 7,30 eV pe atom sau 712 kJ/mol pentru C (diamante), 4,64 eV pe atom sau 448 kJ/mol pentru Si, 3,87 eV sau 374 kJ/mol pentru Ge. Elementele din grupa a V-a ca P, As, Sb necesită pentru saturație 3 legături de coordinație și acestea formează structuri sub formă de straturi planare. Elementele din grupa a VI-a Te și Se necesită două legături de coordinație pentru saturație și formează structură de lanțuri.

Legătură covalentă se formează și între elemente din grupe diferite. De exemplu nitrura de bor cristalizează în structura diamantului adică are legătură covalentă tetraedrică. Borul are configurația electronică B ($2s^2, 2p^1$) iar azotul N ($2s^2, 2p^3$). Fiecare atom de bor este înconjurat de patru atomi de azot și viceversa. La legături participă 3 electroni de la bor și 5 electroni de la azot, astfel că numărul de electroni pe atom în cristal este același ca în cazul diamantului. Totuși, deoarece la structură participă elemente diferite legătura are caracter ionic.

Legătură covalentă pură are loc în materialul cu același tip de atomi. În majoritatea cristalelor legătura chimică este o mixtură între legătura ionică și legătura covalentă. Pentru a exprima ionicitatea unei legături chimice s-a introdus noțiunea de electronegativitate. În chimie, în scala Pauling, electronegativitatea este corelată cu căldura de formare a compușilor chimici. În scala Mullikan, electronegativitatea este corelată cu energia de ionizare, I , și afinitatea pentru electroni, A , ale atomului respectiv luat individual, conform cu relația

$$X = 0,184(I + A)$$

Dacă I și A se exprimă în eV valorile electronegativităților pentru unele elemente sunt date în Tabela 3.1.

Tabela 3.1

H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1,8	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,3	1,4	1,9	2,1	2,5

Cu cât electronegativitatea este mai mare cu atât electronii sunt mai strânși în jurul atomului respectiv. Ionicitatea legăturii este dată de diferența electronegativităților celor doi atomi care participă la legătură.

În final menționăm că în afara orbitalilor hibridi de tip sp^3 , spațiali, carbonul mai poate forma orbitali planari numiți orbitali hibridi de tip sp^2 , între o funcție atomică $2s$ și două funcții atomice $2p$. Se formează o stea planară cu unghiurile dintre direcțiile celor trei legături de 120° . Orbitalul p_z , care conține un electron, este situat perpendicular pe planul stelei. Suprapunerea între orbitalii p_x ai atomilor de carbon vecini, formează un alt tip de legătură, numită legătură π . Straturile de grafit au legătură planară de tip sp^2 iar între aceste plane legătura este

de tip π . Între straturile de grafit există legătură de tip van der Waals care este o legătură slabă. Energia de legătură covalentă se poate exprima sub forma

$$U = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n}$$

unde $m = 6 - 9$ și $n = 4$. De asemenea, termenul de respingere se poate lua sub formă exponențială, așa cum am procedat în paragraful precedent.

3.5. Interacțiunea de schimb

Pentru a discuta interacțiunea de schimb dintre electronii localizați ne referim din nou la molecula de hidrogen, care este prototipul legăturii covalente. În paragraful precedent am prezentat modelul unui singur electron. În acest paragraf vom prezenta modelul a doi electroni (Fig. 3.12), notați cu 1 și 2. Hamiltonianul moleculei este dat de expresia

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{AB}} \right) \quad (5.1)$$

Notând cu ϕ_A și ϕ_B funcțiile de undă atomice soluția ecuației lui Schrödinger cu hamiltonianul (5.1) este egală cu produsul soluțiilor ecuațiilor cu un singur electron (discutate în paragraful anterior)

$$\Psi(1,2) = [c_{A1}\phi_{A(1)} + c_{B1}\phi_B(1)][c_{A2}\phi_A(2) + c_{B2}\phi_B(2)] \quad (5.2)$$

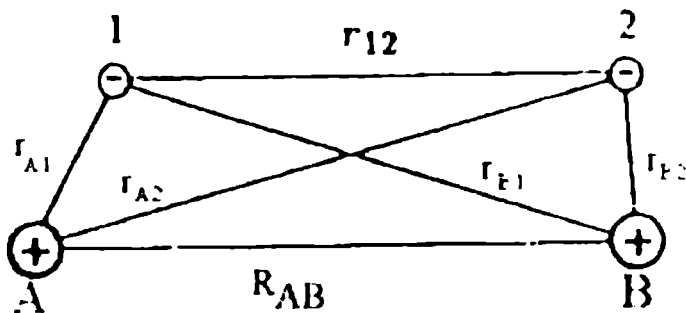


Fig. 3.12

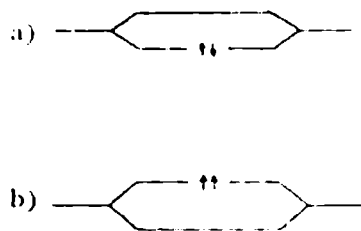


Fig. 3.13

Efectuând produsul se obține

$$\Psi(1,2) = c_{A1}c_{B2}\phi_A(1)\phi_B(2) + c_{B1}c_{A2}\phi_B(1)\phi_A(2) + c_{A1}c_{A2}\phi_A(1)\phi_A(2) + c_{B1}c_{B2}\phi_B(1)\phi_B(2)$$

Ultimii doi termeni reprezintă stările ionice în care ambii electroni sunt localizați pe unul din atomi. Neglijăm aceste stări, deoarece luăm în considerare interacțiunea electron-electron, astfel că păstrăm în funcția de undă numai primii doi termeni și o scriem sub forma

$$\Psi(1,2) = c_1 \phi_A(1) \phi_B(2) + c_2 \phi_B(1) \phi_A(2) \quad (5.3)$$

Introducem această soluție în ecuația lui Schrödinger

$$H\Psi(1,2) = E\Psi(1,2) \quad (5.4)$$

unde H este dat de expresia (5.1). Mai înainte, să ne referim la cazul când cei doi atomi sunt izolați. Electronul atomului A se găsește în starea descrisă de funcția de undă $\phi_A(1)$ și are valoarea proprie E_A iar electronul atomului B se găsește în starea descrisă de funcția de undă $\phi_B(2)$ și are valoarea proprie E_B , adică

$$H_A \phi_A(1) = E_A \phi_A(1)$$

$$H_B \phi_B(2) = E_B \phi_B(2)$$

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}}; \quad H_B = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}}$$

Sistemul total al celor doi atomi are energia $E_0 = E_A + E_B$. Se poate scrie

$$(H_A + H_B) \phi_A(1) \phi_B(2) = E_0 \phi_A(1) \phi_B(2)$$

deoarece H_A operează asupra lui ϕ_A iar H_B operează asupra lui ϕ_B . De asemenea E_0 este valoarea proprie și a ecuației

$$(H_A + H_B) \phi_A(2) \phi_B(1) = E_0 \phi_A(2) \phi_B(1)$$

Deoarece electronii sunt particule indiscernabile schimbul de locuri nu modifică energia sistemului. $\phi_A(1) \phi_B(2)$ și $\phi_A(2) \phi_B(1)$ sunt două soluții distincte ortogonale ale aceleiași ecuații diferențiale astfel că valoarea proprie a energiei $E_0 = E_A + E_B$ este dublu degenerată față de pozițiile electronilor 1 și 2. Această degenerare se ridică de către interacțiunea Coulomb atunci când apropiem cei doi atomi. În acest caz energia totală, valoare proprie a ecuației (5.4), este $E = E_0 + E'$. Rescriem ecuația (5.4) având în vedere funcția de undă (5.3)

$$\begin{aligned} c_1 \left[E' - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_o} \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \right] \phi_A(1)\phi_B(2) + \\ c_2 \left[E' - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_o} \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right) \right] \phi_A(2)\phi_B(1) = 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Înmulțim această ecuație la stânga cu $\phi_A^*(1) \phi_B^*(2)$ și integrând pe tot spațiul ținând cont de integralele de normare

$$\int |\phi_A(1)|^2 d^3r_1 = 1; \quad \int |\phi_B(2)|^2 d^3r_2 = 1$$

se obține

$$c_1(E' - C) + c_2(E'A - J) = 0 \quad (5.6)$$

Apoi înmulțim la stânga cu $\phi_B^*(1) \phi_A^*(2)$ și integrând pe tot spațiul se obține

$$C_1(E'A - J) + c_2(E' - C) = 0 \quad (5.7)$$

Am utilizat notațiile

$$A = \int \phi_A^*(1)\phi_A(2)\phi_B(1)\phi_B^*(2)d^3r_1d^3r_2$$

care se numește integrală de acoperire sau de ecranare

$$C = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_o} \int \left[\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right] |\phi_A(1)|^2 |\phi_B(2)|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

care este integrala Coulomb și reprezintă energia medie a interacțiunii electronice cuasiclasice,

$$J = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_o} \int \left[\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right] \phi_A^*(1)\phi_A(2)\phi_B(1)\phi_B^*(2)d^3r_1d^3r_2$$

reprezintă energia de schimb, care este de natură cuantică, și este corelată cu schimbarea pozițiilor electronilor 1 și 2. Sistemul de ecuații omogene (5.6) și (5.7) admite soluție nebanală dacă determinantul său este egal cu zero

$$\begin{vmatrix} E' - C & E'A - J \\ E'A - J & E' - C \end{vmatrix} = 0$$

de unde se obțin două soluții pentru E'

$$E'_{as} = \frac{C - J}{1 - A}; \quad E'_s = \frac{C + J}{1 + A} \quad (5.8)$$

pe care substituindu-le în ecuațiile (5.6),(5.7) se obțin soluțiile

$$c_1 = c_2 \quad \text{și, respectiv} \quad c_1 = -c_2$$

Astfel, funcția de undă (5.3) soluție a ecuației lui Schrödinger (5.4) are două valori: una simetrică

$$\Psi_s = c[\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)]; \quad E_s = E_o + \frac{C + J}{1 + A} \quad (5.9)$$

și alta antisimetrică

$$\Psi_{as} = c[\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_B(1)\phi_A(2)]; \quad E_{as} = E_o + \frac{C - J}{1 - A} \quad (5.10)$$

Soluția simetrică nu-și schimbă semnul prin permutarea coordonatelor electronilor, pe când soluția antisimetrică și-l schimbă. Deci, datorită interacțiunii de schimb energia de zero, E_o , se despică în două nivele distanțate între ele cu $2J$ (Fig. 3.13.a). Această energie este reprezentată în Fig. 3.14 în funcție de R_{AB}/a_o unde a_o este raza Bohr.

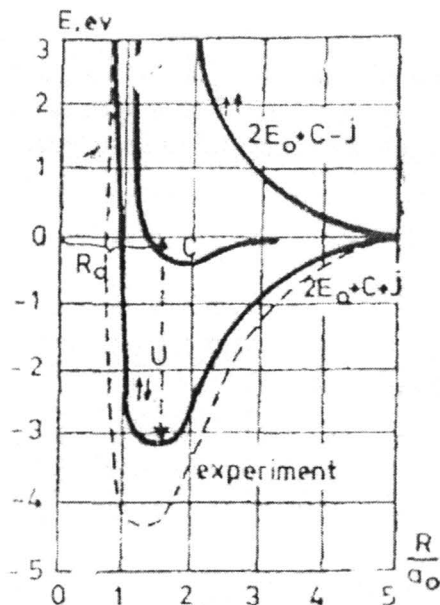


Fig. 3.14

Se observă că energia stării electronice antisimetrice conduce la formarea unei stări excitate, nestabilă, de tip antilegătură și corespunzător, funcția de undă antisimetrică se numește funcție antilegătură. Interacțiunea dintre atomi este de respingere. Energia stării electronice simetrice prezintă un minim pronunțat pentru distanța R_0 de echilibru dintre atomi (linia plină) ceea ce conduce la o legătură care formează molecula stabilă de hidrogen.

Cu linie întreruptă este reprezentată energia de legătură pentru hidrogen obținută experimental. Pentru comparație este reprezentată pe figură și curba c pentru cazul clasic, care reprezintă de asemenea un minim însă mult mai redus. Valoarea razei de echilibru R_0 calculată în modelul Heitler–London este de 0,080 nm iar valoarea determinată experimental este de 0,07395 nm. Energia de legătură calculată este de 3,761 eV iar valoarea experimentală este 4,447 eV. Energia de schimb este de ordinul a 0,01 eV. O expresie aproximativă pentru integrala de schimb este următoarea

$$J = \left[-\frac{56}{45} + \frac{4\gamma}{15} + \frac{4}{15} \ln\left(\frac{R}{a_0}\right) \right] \left(\frac{R}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right)$$

unde $\gamma = 0,577$ (constanta lui Euler) și a_0 este raza Bohr. Pentru valori rezonabile ale lui R , J este negativ iar pentru valori foarte mari ale lui R , datorită termenului

logarithmic, J devine pozitiv. Așa cum am observat în paragraful anterior în modelul unui singur electron, starea excitată poate corespunde unui electron pe nivelul fundamental iar altui electron pe nivelul excitat (Fig. 3.9.b). În modelul prezentat aici, a doi electroni, starea fundamentală este tot o stare de singlet (ambii electroni sunt așezați pe nivelul cel mai de jos și au spinii în sens contrar), Fig. 3.13.a, ca și în modelul unui singur electron (Fig. 3.9.a), însă starea excitată, spre deosebire de cazul modelului unui singur electron, constă din cei doi electroni așezați cu spinul în același sens pe nivelul excitat, așa cum se reprezintă în Fig. 3.13.b. În modelul a doi electroni, energia unui singur electron nu este definită, ci numai energia totală a celor doi electroni. În cele expuse până aici am neglijat spinul electronului. Dacă luăm în considerare spinul, atunci funcția de undă totală este egală cu produsul dintre funcția de undă a coordonatelor de poziție și funcția de undă de spin. În accord cu principiul lui Pauli funcția de undă totală trebuie să fie antisimetrică adică ea trebuie să-și schimbe semnul dacă se schimbă coordonatele sau spinii electronilor. Deci este necesar ca funcția simetrică de coordonate Ψ_s să se înmulțească cu funcția antisimetrică de spin χ_{as} iar funcția antisimetrică de coordonate Ψ_{as} să se înmulțească cu funcția simetrică de spin χ_s . Notăm cu S_1 și S_2 coordonatele de spin ale celor doi electroni 1 și, respectiv 2. Notăm, de asemenea, cu S spinul total al sistemului celor doi electroni și cu S_z componenta sa după z . Funcția totală de spin satisface ecuațiile

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi &= S(S+1)\chi \\ \hat{S}_z \chi &= (S_{1z} + S_{2z})\chi\end{aligned}$$

unde $S = 0$ sau 1 (în unități $\hbar$). Fie α și β funcțiile de undă de spin care corespund componentelor spinului $S_z = +1/2$ și respectiv $S_z = -1/2$, astfel că

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \alpha &= \frac{1}{2} \alpha; \quad \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta; \quad \hat{S}^+ \beta = (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)\beta = \alpha \\ \hat{S}^- \alpha &= (\hat{S}_x - i\hat{S}_y)\alpha = \beta; \quad \hat{S}^+ \alpha = \hat{S}^- \beta = 0\end{aligned}$$

O singură funcție de spin va fi antisimetrică și aceasta este

$$\chi_{as}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (5.11)$$

Argumentul funcției de spin se referă la electroni (1 sau 2). χ_{as} este funcția proprie pentru spinul total $S = 0$, deoarece

$$\hat{S}^2 \chi_{as} = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 \chi_{as} = 0$$

ceea ce se poate verifica având în vedere definițiile lui α și β . De asemenea, χ_{as} este funcție proprie pentru valoarea proprie $S_z = 0$. Trei funcții sunt simetrice și au spinul total $S = 1$. Ele sunt funcții proprii ale lui $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ cu valorile proprii $+1, 0, -1$

$$\chi_s(1,2) = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (S=1, S_z=1) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] & (S=1, S_z=0) \\ \beta(1)\beta(2) & (S=1, S_z=-1) \end{cases}$$

(5.12)

Se observă că $\chi_s(1, 2)$ nu-și schimbă semnul la schimbarea coordonatelor de spin. Deoarece caracterul simetric sau antisimetric al funcției de undă de spin este dependent de spinul total S și nu de S_z , funcția de undă antisimetrică (5.11) corespunde la o stare de singlet, $S = 0$, $S_z = 0$ iar funcția de undă simetrică (5.12) corespunde la o stare de triplet, $S = 1$, $S_z = 1, 0, -1$. Funcția totală este de forma

$$\Psi = \Psi_s(1,2)\chi_{as}(1,2); \quad S = 0$$

$$\Psi = \Psi_{as}(1,2)\chi_s(1,2); \quad S = 1$$

Având în vedere relațiile (5.9), (5.10) rezultă

$$\begin{aligned} E &= E_o + \frac{C+J}{1+A}, \text{ dacă } S = 0 \\ E &= E_o + \frac{C-J}{1-A}, \text{ dacă } S = 1 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Acesta este un rezultat important: nivelele energetice corespunzătoare soluției simetrice a ecuației lui Schrödinger se realizează numai când spinii electronilor sunt antiparaleli, adică $S = 0$, pe când nivelele energetice corespunzătoare soluției antisimetrice ale ecuației lui Schrödinger se realizează atunci când spinii electronilor sunt paraleli, adică $S = 1$. Din acest punct de vedere se poate vorbi de o interacție de schimb specifică, care ar dispărea dacă spinul electronului ar dispărea. În acest caz energia sistemului s-ar reduce la integrala directă C (plus E_o) și integrala de schimb J s-ar anula și prin urmare și

combinațiile simetrică și antisimetrică. Integrala de schimb poate fi reprezentată sub forma unui operator. Operatorul $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ poate fi scris sub forma vectorială

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{1}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2)$$

și are valorile proprii: $-3/4$ dacă $S = 0$ și $1/4$ dacă $S = 1$. Acest rezultat se obține deoarece valoarea proprie a lui $\hat{S}^2$ este $S(S+1) = 1(1+1) = 2$, valoarea proprie a lui $\hat{S}_1^2$ este $S_1(S_1+1) = 1/2(1/2+1) = 3/4$ și la fel valoarea proprie a lui $\hat{S}_2^2$ este $3/4$. Dacă în relațiile (5.13) înlocuim pe J și, respective pe $-J$ cu $-\frac{J}{2} - 2J \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ se obține

$$E = E_0 + C - \frac{1}{2} J - 2J \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (5.14)$$

relație care este generalizarea relațiilor (5.13) incluzându-le pe ambele. Pentru $S = 0$ se obține prima relație (5.13) (starea de singlet) iar pentru $S = 1$ se obține a doua relație din (5.13) (starea de triplet). Am considerat $A = 0$. Pentru un sistem multielectronic integrala de schimb se înlocuiește cu operatorul de schimb, Hamiltonianul Heisenberg

$$H_{schimb} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (5.15)$$

Dacă $J > 0$ se obține ordonarea feromagnetică (spinii paraleli) iar dacă $J < 0$ se obține ordonarea antiferomagnetică (spinii antiparaleli).

3.6. Interacțiunea van der Waals

Legătura van der Waals este o legătură relativ slabă, care se manifestă mai ales acolo unde lipsesc forțele de atracție ionică, covalentă sau metalică. Se realizează între atomi cu pături electronice exterioare complete (cristalele gazelor inerte) sau între molecule cu legături saturate (cristalele unor molecule organice). Forțele van der Waals sunt forțe de atracție universale dintre dipolii electrici temporari sau fluctuanți. Acești dipoli electrici apar datorită mișcării permanente a sarcinilor electrice, ceea ce conduce la o modificare în timp a distribuției spațiale a sarcinii electronice și nucleare. Centrul sarcinilor pozitive și centrul sarcinilor negative variază (nu coincid) și în orice interval de timp atomul și molecula reprezintă în realitate un dipol electric fluctuant; valoarea medie în timp a

momentului dipolar este nulă. Datorită configurației dipolare, cu moment fluctuant, între atomii sau moleculele (neutre din punct de vedere electric) apar forțe de atracție care explică de exemplu fenomenul de condensare a gazelor inerte. Pentru a găsi energia de interacție de tip van der Waals să considerăm doi atomi hidrogenoizi A și B (Fig. 5.15) situați la distanța R unul de altul.

Hamiltonianul sistemului celor doi electroni este

$$H = H_0 + H' \quad (6.1)$$

unde

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

$$H' = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right)$$

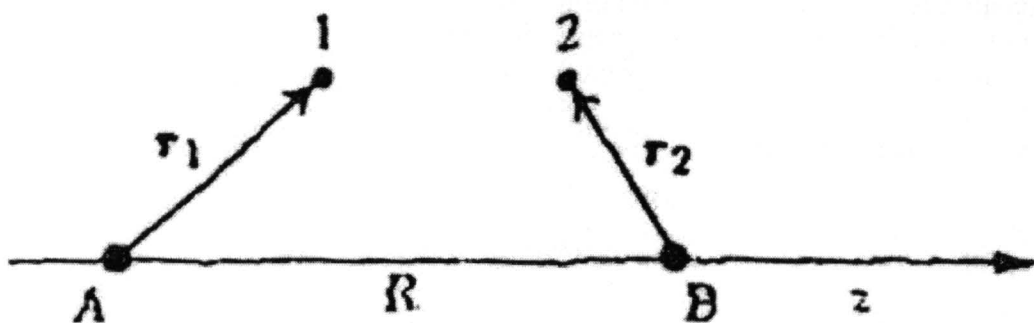


Fig. 3.15

unde $\vec{r}_1$ este vectorul de poziție al electronului 1 față de atomul A, $\vec{r}_2$ este vectorul de poziție al electronului 2 față de atomul B, R este distanța dintre cei doi atomi, r_{12} este distanța dintre cei doi electroni, $\vec{r}_{1B}$ este vectorul de poziție al electronului 1 față de atomul B iar $\vec{r}_{2A}$ este vectorul de poziție al electronului 2 față de atomul A. Hamiltonianul neperturbat H_0 are soluția

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2) \quad (6.2)$$

pentru cei doi atomi de hidrogen în starea fundamentală, care nu interacționează între ei. Termenul de interacțiune H' îl considerăm ca o perturbare a sistemului, ceea ce este echivalent cu a presupune $R \gg a_0$. Deoarece r_1 și r_2 sunt de ordinul razei Bohr a_0 , iar R este de ordinul a cel puțin câteva raze Bohr (distanțe mari între atomi) H' se poate dezvolta în serie după puterile rapoartelor r_1/R și r_2/R . Reținând numai termenii de cea mai mică putere se obține

$$H' = \frac{q^2}{R} \left\{ 1 + \left[\frac{2(z_2 - z_1)}{R} + \frac{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}{R^2} \right]^{-1/2} - \left(1 - \frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2} \right)^{-1/2} - \left(1 - \frac{2z_2}{R} + \frac{r_2^2}{R^2} \right)^{-1/2} \right\} \approx \frac{q^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) \quad (6.3)$$

Această ultimă expresie poate fi scrisă și sub forma

$$H' = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{R})(\vec{p}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \quad (6.4)$$

unde $\vec{p}_1 = -q\vec{r}_1$ este momentul de dipol nucleul A–electronul 1 iar $\vec{p}_2 = -q\vec{r}_2$ este momentul de dipol nucleul B–electronul 2. Dacă se alege axa z după direcția lui R atunci expresia (6.4) coincide cu ultima expresie (6.3). Deci la distanță R mare între ei cei doi atomi interacționează ca doi dipoli electrici $\vec{p}_1$ și $\vec{p}_2$. Expresia (6.4) reprezintă energia dipolului $\vec{p}_2$ în câmpul electric generat de dipolul $\vec{p}_1$. În aproximația de ordinal zero (sistemul neperturbat) energia sistemului este egală cu suma energiilor celor doi atomi separați $E_0 = E_1 + E_2$. În primul ordin al teoriei perturbațiilor la această energie se mai adaugă energia

$$E' = \langle \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2) | H' | \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2) \rangle = 0 \quad (6.5)$$

Se poate arăta ușor că această contribuție este nulă deoarece funcția $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ este o funcție pară de $\vec{r}_1$ și $\vec{r}_2$ adică $\Psi_0(\vec{r}_i) = \Psi_0(-\vec{r}_i)$ iar pe de altă parte H' este funcție impară de $\vec{r}_1$ și $\vec{r}_2$, separat. Să luăm în (6.5) ca exemplu primul termen al lui H' (6.3) (ultima expresie)

$$\frac{q^2}{R^3} \langle \Psi_0 | x_1 x_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{q^2}{R^3} \langle \Psi_{100} | x | \Psi_{100} \rangle^2 = \frac{q^2}{R^3} \left[\int d^3 r \Psi_{100}^2(\vec{r}) x \right]^2$$

integrală care este egală cu zero. Astfel, interacțiunea van der Waals apare ca termen perturbativ de ordinal doi. Contribuția la energie în aproximația de ordinal doi este

$$E'' = \frac{q^4}{R^6} \sum_{n_1, n_2} \frac{\left| \langle \Psi_{n_1} \Psi_{n_2} | x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2 | \Psi_{100} \Psi_{100} \rangle \right|^2}{E_o - E_n} \quad (6.6)$$

Sumarea se face pe stările excitate n_1 și n_2 ; de fapt întrucât ambii electroni sunt excitați pe aceeași stare $n_1 = n_2 = n$. Expresia (6.6) se poate aduce la o formă mai simplă

$$\begin{aligned} E'' &= \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle n | H' | 0 \rangle \right|^2}{E_o - E_n} \geq \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle n | H' | 0 \rangle \right|^2}{E_o - E_1} = \frac{1}{E_o - E_1} \sum_{n \neq 0} \left| \langle n | H' | 0 \rangle \right|^2 = \\ &= \frac{1}{E_o - E_1} \left(\sum_n \langle 0 | H' | n \rangle \langle n | H' | 0 \rangle - \left| \langle 0 | H' | 0 \rangle \right|^2 \right) = \\ &= \frac{1}{E_o - E_1} \left(\langle 0 | H'^2 | 0 \rangle - \langle 0 | H' | 0 \rangle^2 \right) = \frac{\langle 0 | H'^2 | 0 \rangle}{E_o - E_1} \end{aligned} \quad (6.7)$$

unde am utilizat relația (6.5) scrisă în notația simplificată sub forma

$$\langle 0 | H' | 0 \rangle = 0$$

E_1 reprezintă energia pentru prima stare excitată a ambilor atomi de hidrogen, care este starea pentru numărul cuantic principal egal cu 2, astfel că $E_1 = -2 (q^2/8a_0)$. E_o este energia stării fundamentale a celor doi atomi de hidrogen, corespunzătoare numărului cuantic principal egal cu unu, adică $E_o = -2 (q^2/2a_0)$. Rezultă că $E_o - E_1 = -3q^2/4a_0$ este negativă și deci E'' este negativă ceea ce corespunde unei atracții între atomi. Având în vedere (6.7), (6.6) (care este identic cu (6.7) se scrie

$$E'' = \frac{q^4}{R^6} \frac{\langle \Psi_{100} \Psi_{100} | x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2 |^2 \Psi_{100} \Psi_{100} \rangle}{E_o - E_1} \quad (6.8)$$

În (6.8) intervin integrale de forma

$$\int x^2 |\Psi_{100}(\vec{r})|^2 d^3r = \frac{1}{3} \int r^2 |\Psi_{100}(\vec{r})|^2 d^3r = \frac{1}{3\pi a_0^3} \int r^2 e^{-2r/a_0} 4\pi r^2 dr \quad (6.9)$$

Dacă avem în vedere că

$$H'^2 = \frac{q^4}{R^6} (x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4z_1^2 z_2^2 + 2x_1 x_2 y_1 y_2 + \dots)$$

contribuția primilor trei termeni din paranteză în (6.8) este $6a_0^4$ (fiecare termen este produsul a două integrale de forma (6.9)). Contribuția celorlalți termeni, produs de termeni neidentici, cum este $x_1 x_2 y_1 y_2$ este zero deoarece acești termeni sunt funcții impare de una din componentele carteziene ale lui $\vec{r}_1$ sau $\vec{r}_2$. Se obține

$$E'' = -\frac{8q^2 a_0^5}{R^6} = U(R) \quad (6.10)$$

aceasta este energia de interacție van der Waals. Calcule mai exacte au pentru factorul numeric valoarea 6,5 în loc de 8. Dacă se face un calcul pentru Kripton, care are $R = 0,4 \text{ nm}$ se obține $U = 3,4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, care corespunde unei temperaturi $T = U/k_B = 100 \text{ K}$, valoare ce concordă cu temperaturile de topire și de evaporare ale gazelor inerte. Prin urmare, deși atomul se află în starea fundamentală în care nu are nici un moment de dipol electric permanent, prezența celui de al doilea atom induce un moment de dipol în acesta și vice-versa astfel că la distanțe mari atomii, deși în stare fundamentală, se atrag. Menționăm că în evaluările de mai sus se consideră că cei doi atomi se găsesc în starea fundamentală și că stările respective sunt nedegenerate. Dacă cei doi atomi se găsesc în stări degenerate, atunci se aplică teoria perturbațiilor în cazul degenerat și se obține chiar în aproximația de ordinal întâi o energie de interacțiune nenulă, care depinde de $1/R^3$. Energia potențială van der Waals este dată de relația (6.10) și se datorează unui potențial atractiv cu rază mare de acțiune. La distanțe mici apar forțe de respingere între atomii gazelor nobile deoarece orbitele electronice nu se pot suprapune. Energia de interacțiune de respingere se scrie sub forma B/R^{12} , astfel că energia de interacțiune a perechilor de atomi este dată de expresia

$$U(R_{ij}) = \frac{B}{R_{ij}^{12}} - \frac{C}{R_{ij}^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6.11)$$

Primul termen reprezintă energia potențială de respingere iar cel de al doilea termen reprezintă energia van der Waals. ϵ și σ sunt niște parametri definiți prin $4\epsilon\sigma^{12} = B$, $4\epsilon\sigma^6 = C$. Energia potențială (6.10) se numește energie potențială Lennard–Jones. Forța de interacțiune dintre doi atomi este dată de $-dU/dR$. Dacă efectuăm sumarea pe toate perechile de atomi din cristal a energiei Lennard–Jones obținem energia de coeziune a cristalului

$$U_i = N \cdot 4\epsilon \left[\sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right] \quad (6.12)$$

unde $p_{ij}R = R_{ij}$ este distanța dintre atomul de referință i și un atom oarecare j , exprimată prin distanța R până la cei mai apropiați vecini. N este numărul perechilor de atomi din cristal. În sumare se exclude termenul $j = i$. Sumele din (6.12) depind numai de structura rețelei cristaline și sunt independente de indicele i . Pentru rețeaua CFC

$$\sum_j p_{ij}^{-12} = 12,13138; \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = 14,45392$$

În structura CFC numărul vecinilor de ordinal întâi (cei mai apropiați) este 12 și seriile (sume) sunt rapid convergente și au valori apropiate de 12. Aceasta dovedește că la energia de interacțiune a gazelor inerte aduc cea mai mare contribuție vecinii cei mai apropiați. Pentru structura hexagonal-compactă valorile corespunzătoare ale celor două sume sunt 12,13229 și, respectiv 14,45489. Distanța de echilibru R_0 se găsește din condiția ca U_i să fie minim în raport cu variația distanței R până la primii vecini

$$\left(\frac{dU_i}{dR} \right)_{R_0} = 0$$

de unde se găsește $R_0/\sigma = 1,09$ pentru elementele cu structură CFC și $U_i(R_0) = -2,15 (4N\epsilon)$, aceeași pentru toate gazele nobile. Aceasta este energia de coeziune. Aceasta este energia de coeziune a cristalelor gazelor inerte în condițiile în care s-a neglijat energia cinetică, la temperatura de zero absolut și la presiune zero. La energia totală se pot aduce două corecții: corecția cuantică și contribuția energiei cinetice. Energia cinetică a atomilor aduce o contribuție pozitivă la energia totală ceea ce conduce la micșorarea energiei de legătură a cristalului; același efect îl au și corecțiile cuantice. Datorită acestor corecții energia de coeziune se reduce cu 28, 10, 6 și 4 % respectiv, pentru Ne, Ar, Kr și Xe. În aceeași ordine scrisă s-a găsit pentru valoarea raportului R_0/σ : 1,14; 1,11; 1,10; 1,09. Dacă se determină R_0 din măsurători de difracție de raze X se poate determina din această relație σ , și

invers. Energia totală de coeziune depinde de parametrul ϵ care se poate determina din măsurători de compresibilitate. Modulul de compresibilitate se definește prin relația

$$B = -V \frac{dp}{dV}$$

unde V este volumul și p este presiunea. La $T = 0$ K entropia este constantă astfel că $dU = -pdV$ și deci $dp/dV = -d^2U/dV^2$. Prin urmare

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2} = V \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} \left(\frac{dR}{dV} \right)_{R_0}^2 \quad (6.13)$$

pentru $(dU/dR)_{R_0} = 0$. Pentru rețeaua CFC cu constanta rețelei a , volumul ocupat de un atom este $a^3/4$ astfel că volumul ocupat de N atomi este $V = Na^3/4$. Distanța până la cei mai apropiați vecini este $R = a/\sqrt{2}$ astfel că se poate scrie $V = NR^3/2$. Se obține pentru modulul de compresibilitate

$$B = 4 \frac{(14,45)^{5/2}}{(12,13)^{3/2}} \frac{\epsilon}{\sigma} \quad (6.14)$$

Se măsoară B în funcție de temperatură și din valoarea extrapolată la 0 K se obține ϵ/σ^3 utilizând relația (6.14). Cunoscând σ se poate determina ϵ și astfel se poate determina energia totală de coeziune. Valoarea lui B pentru gazele nobile este de ordinul $4,8 \cdot 10^8$ N/m² iar energia de coeziune este de aproximativ 0,1 eV/atom.

3.7. Legătura metalică

Metalele, cum ar fi Li, Na, K, Cu, Ag etc., au conductivitate electrică mare și, de asemenea, plasticitate și maleabilitate mare. Aceste proprietăți se datorează faptului că metalele conțin un număr mare de electroni liberi (de ordinal numărului atomilor din rețea). Modelul cel mai simplu al metalului, propus de Drude, constă din ioni pozitivi, localizați în nodurile rețelei cristaline și un gaz de electroni care se mișcă liber printre ioni. Sarcina pozitivă a ionilor este compensată de către sarcina negativă a electronilor, fiind satisfăcută condiția de neutralitate a sistemului. La unele metale, ca de exemplu cele alcaline, interacțiunea ionilor cu electronii de conducție dă o contribuție mare la energia de legătură. În plus, energia cinetică a electronului de valență din metal este mult mai mică decât în atomul liber. Energia de coeziune a unui metal se compune din mai mulți termeni, corespunzător diverselor interacțiuni:

- energia Coulomb, E_{ion} , negativă, care este energia de interacțiune dintre electronii liberi și ionii încărcăți pozitiv;
- energia cinetică a electronilor, în presupunerea că aceștia nu interacționează;
- energia potențială de interacțiune a electronilor care are trei componente: energia coulombiană, energia de schimb, energia de corelație.

Metalul poate fi considerat din punct de vedere electric, în primă aproximație, ca un cristal ionic format din $2n$ ioni de semn opus pentru care densitatea de energie potențială de atracție coulombiană este dată de expresia

$$E_{ion} = -\frac{\alpha^* q^2 n}{R} \quad (7.1)$$

unde α^* este o constantă ce joacă rolul constantei lui Madelung. Densitatea de energie cinetică a electronilor a fost calculată în paragraful 3.2 și este dată de relația (3.2). Împărțind densitatea de energie la concentrația n a electronilor găsim energia cinetică medie a unui electron

$$E_c = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10m_c} n^{2/3} \quad (7.2)$$

Volumul care revine unui electron este $4\pi R^3/3 = 1/n$ și prin urmare

$$n = \frac{3}{4\pi R^3} = \frac{3}{4\pi a_o^3} \frac{1}{R_s^3}$$

unde $a_o = \hbar^2/mq^2$ este raza Bohr și $R_s = R/a_o$. Se obține

$$E_c = \frac{2,21}{R_s^2} \frac{m_o}{m_c}, \text{ Rydberg} \quad (7.3)$$

1 Rydberg = $q^2/2a_o = 13,6$ eV, m_c este masa efectivă a electronului din cristal, care se deosebește de masa electronului liber, m_o (cap. 8). Dacă se iau în considerare numai acești doi termeni, (7.1) și (7.2) ai energiei de coeziune din metal se obține

$$U = -\frac{\alpha \cdot q^2}{R} + \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10m_c} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{R^2} \quad (7.4)$$

Din condiția ca această energie să fie minimă se găsește distanța minimă de echilibru R_0 dintre două noduri ale rețelei cristaline metalice. Valoarea obținută pentru R_0 este de ordinal 10^{-10} m, în concordanță cu valoarea reală (determinată experimental). La relația (7.3) se adaugă energia potențială a electronilor, care conține trei componente. O componentă este energia coulombiană, care se poate calcula astfel. Notând cu ρ = constant densitatea de sarcină, sarcina electrică în sfera de rază R este $Q(R) = 4\pi R^3 \rho / 3$. Lucrul mecanic efectuat pentru a mări această sarcină cu $dQ = 4\pi \rho R^2 dR$ este $dL = Q(R) dQ/R$ și

$$E_C = \frac{16\pi^2}{3} \rho^2 \int_0^{R_0} R^4 dR = \frac{16}{15} \pi^2 \rho^2 R_0^5 = \frac{2}{3} \frac{q^2}{R_0}$$

unde $q = 4\pi \rho R_0^3 / 3$ este sarcina aflată în volumul care revine unui electron, adică este sarcina electronului. Exprimând în funcție de $R_s = R_0/a_0$, se scrie

$$E_C = \frac{6}{5} \left(\frac{q^2}{2a_0} \right) \frac{1}{R_s} = \frac{1,2}{R_s}, \text{ Rydberg} \quad (7.5)$$

Ne propunem să găsim această expresie a energiei potențiale Coulomb și pe altă cale. Fiind o selfenergie potențială se poate scrie sub forma

$$E_C = \frac{1}{2} \int_{(a)} \int_{(a)} \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \rho(\vec{R}_1) \rho(\vec{R}_2) d^3R_1 d^3R_2 \quad (7.6)$$

unde $\rho(\vec{R}_1), \rho(\vec{R}_2)$ sunt densitățile de sarcină din elementele de volum d^3R_1, d^3R_2 cu vectorii de poziție $\vec{R}_1, \vec{R}_2$. În aproximația electronilor liberi

$$\rho(\vec{R}) = \frac{q}{(4\pi R_0^3)/3} = \frac{3q}{4\pi R_0^3}$$

astfel că (7.6) devine

$$E_c = \frac{9q^2}{2\pi(4\pi R_o^3)^2} \int_{(a)} \int_{(a)} \frac{d^3 R_1 d^3 R_2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \quad (7.7)$$

Pentru a evalua (7.6) trebuie să calculăm lucrul mecanic necesar pentru a distribui (deplasa) sarcina $\rho(\vec{R})$ din origine în sfera de rază R . Sarcina fiind distribuită în întreaga sferă, potențialul la suprafața sferei este

$$\frac{1}{R} \int_0^R 4\pi R^2 \rho(R) dR$$

Lucrul mecanic necesar pentru a aduce sarcină de la infinit, suficientă pentru a forma un strat de grosime dR pe suprafața acestei sfere este

$$4\pi R^2 \rho(R) dR \cdot \frac{1}{R} \int_0^R 4\pi R^2 \rho(R) dR$$

Valoarea integralei (7.6) este egală cu de două ori această valoare, adică

$$32\pi^2 \int_0^{R_o} R \rho(R) dR \int_0^R R^2 \rho(R) dR \quad (7.8)$$

Prin urmare,

$$\iint \frac{d^3 R_1 d^3 R_2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} = 32\pi^2 \int_0^{R_o} R dR \int_0^R R^2 dR = 32\pi^2 \frac{R_o^5}{15}$$

Substituind această valoare în (7.7) se obține și pe această cale expresia (7.5) a energiei Coulomb. Menționăm că trecerea de la integrala (7.6) la integrala (7.8) s-a făcut având în vedere că $\rho(R)$ este o funcție sferic-simetrică și evaluarea integralei (7.6) se poate efectua utilizând faptul că ea reprezintă de două selfenergia potențială a unei distribuții de sarcină sferic-simetrică de densitate $\rho(R)$. Densitatea de energie de schimb a electronilor în metale este

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{q^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \Psi_i^*(\vec{R}_1) \Psi_j^*(\vec{R}_2) \Psi_i(\vec{R}_2) \Psi_j(\vec{R}_1) d^3 R_1 d^3 R_2 \quad (7.9)$$

Se trece la notațiile $\vec{k}, \vec{k}'$ în locul notațiilor i și j pentru a face distincție între funcțiile de undă care se iau de forma

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

Astfel,

$$E_s = \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \iint \frac{q^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{R}_1) \Psi_{\vec{k}'}^*(\vec{R}_2) \Psi_{\vec{k}}(\vec{R}_2) \Psi_{\vec{k}'}(\vec{R}_1) d^3 R_1 d^3 R_2$$

Suma după $\vec{k}$ este o sumă pe stările orbitale, astfel că ea trebuie multiplicată cu 2 pentru a obține suma pe numărul de electroni (la zero absolut fiecare stare orbitală conține doi electroni cu spin opus. Considerăm întâi suma

$$E_s(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}'} \int \frac{q^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{R}_2 - \vec{R}_1)}}{V} d^3 \vec{R}_2 \quad (7.10)$$

Integrala din (7.10) poate fi scrisă

$$e^{-i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_1} \int \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_2}}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} d^3 R_2 \quad (7.11)$$

Pentru a rezolva această integrală se utilizează o metodă sugerată de electrostatică. Se presupune că $\Phi(\vec{R})$ este potențialul în punctul $\vec{R}$ generat de o distribuție de sarcină a cărei densitate este dată de funcția $\exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R} \right]$; aceasta nu este o distribuție reală fizic, dar se utilizează în calcul. $\Phi(\vec{R})$ trebuie să satisfacă ecuația lui Poisson

$$\nabla^2 \Phi(\vec{R}) = -4\pi e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}}$$

care are soluția

$$\Phi(\vec{R}) = \frac{4\pi e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}}}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2} \quad (7.12)$$

Potențialul în punctul $\vec{R}_1$, care este

$$\Phi(\vec{R}_1) = \int \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_1}}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} d^3 R_2 \quad (7.13)$$

având în vedere (7.12) trebuie să aibă valoarea

$$\frac{4\pi e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_1}}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2}$$

și expresia (7.11) trebuie să fie egală cu

$$\frac{4\pi}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2}$$

Termenul de schimb (7.10) se reduce la

$$E_x(\vec{k}) = -\frac{4\pi q^2}{V} \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2} \quad (7.14)$$

$E_x(\vec{k})$ este energia de schimb asociată cu starea $\vec{k}$. Un element de volum d^3k din spațiul $\vec{k}$ conține $Vd^3k/8\pi^3$ stări orbitale și înlocuind în (7.14) suma prin integrală se obține

$$E_x(\vec{k}) = -\frac{4\pi q^2}{V} \frac{V}{8\pi^3} \int \frac{d^3k'}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2} \quad (7.15)$$

Trecem la coordonatele sferice (k', θ, ϕ) unde θ este unghiul dintre $\vec{k}$ și $\vec{k}'$.
Rezultă

$$\begin{aligned}
 E_x(\vec{k}) &= -\frac{q^2}{2\pi^2} \int_0^{k_0} dk' \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} \frac{dk'}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = -\frac{q^2}{\pi} \int_0^{k_0} dk' \int_{-1}^1 \frac{k'^2 d(\cos \theta)}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta} = \\
 &= -\frac{q^2}{\pi k} \int_0^{k_0} k' \ln \left| \frac{k + k'}{k - k'} \right| dk' \quad (7.16)
 \end{aligned}$$

Integrarea se efectuează pe sfera Fermi. Dacă $k' = k$ integrandul devine infinit astfel că pentru $k < k_0$ integrala se descompune într-o sumă de două integrale, una de la 0 la k și alta de la k la k_0 și trebuie să se examineze convergența lor. Ambele integrale converg astfel că integrala (7.16) se efectuează în mod elementar prin părți. Se obține

$$E_x(k) = -\frac{q^2 k_0}{2\pi} \left[2 + \frac{k_0^2 - k^2}{kk_0} \ln \left| \frac{k_0 + k}{k_0 - k} \right| \right] \quad (7.17)$$

rezultat care este valabil atât pentru $k' < k$ cât și pentru $k' > k$. Rezultatul nu este strict corect deoarece în obținerea relației (7.14) nu s-a luat în considerare dependența de R_1 . Pentru a găsi energia totală de schimb, E_s , trebuie să sumăm după k

$$E_s = \sum_k E_x(k) = -\frac{q^2}{2\pi} \sum_k \left[2k_0 + \frac{k_0^2 - k^2}{k} \ln \left(\frac{k_0 + k}{k_0 - k} \right) \right]$$

Trecem de la sumă la integrală

$$\begin{aligned}
 E_s &= -\frac{q^2}{2\pi} \frac{V}{8\pi^3} \int_0^{k_0} \left[2k_0 + \frac{k_0^2 - k^2}{k} \ln \left(\frac{k_0 + k}{k_0 - k} \right) \right] 4\pi k^2 dk = \\
 &= -\frac{q^2 V}{4\pi^3} \int_0^{k_0} \left[2k_0 k^2 + k(k_0^2 - k^2) \ln \left(\frac{k_0 + k}{k_0 - k} \right) \right] dk = -\frac{q^2 V}{4\pi^3} k_0^4 = \\
 &= -\frac{q^2 V}{4\pi^3} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = -\frac{3q^2 N}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/2} \frac{1}{R_0} \quad (7.18)
 \end{aligned}$$

Am utilizat următoarele rezultate cunoscute. Într-un metal de volum V numărul de orbitale existente într-un element de volum d^3k din spațiul $\vec{k}$ este

$Vd^3k/8\pi^3$. Suprafața de energie constantă în spațiul $\vec{k}$ este o sferă cu centrul în origine. La zero absolut regiunea ocupată în spațiul $\vec{k}$ se numește sfera Fermi a cărei rază se notează cu k_o . Deoarece fiecare stare orbitală este ocupată de doi electroni, de două ori numărul stărilor din sfera Fermi trebuie să fie egală cu N , numărul total de electroni

$$2 \frac{V}{8\pi^3} \frac{4\pi}{3} k_o^3 = N$$

de unde

$$k_o = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{R_o}$$

unde am utilizat relația

$$\frac{4\pi}{3} R_o^3 = \frac{V}{n} = \frac{1}{n}$$

R_o se numește rază atomică. Revenind la expresia (7.18) a energiei de schimb, dacă împărțim această valoare la numărul de electroni obținem energia de schimb per electron

$$E_s = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{R_o}$$

Dacă exprimăm R_o în raze Bohr, $R_o = R_s a_o$, se poate scrie

$$E_s = -\frac{0,916}{R_s}, Rydberg \quad (7.19)$$

E_c (7.5) și E_s (7.19) reprezintă energia Hartree–Fock a electronului în cristal în care caz se presupune că un electron se mișcă în câmpul mediat (cuantic) al celorlalți electroni. Diferența dintre energia potențială reală a electronului în cristal și energia potențială ($E_c + E_s$) calculată în aproximația Hartree–Fock se numește energie de corelație, E_{cor} , și se datorează efectelor de interacție multiplă dintre electroni. Calculul energiei de corelație este dificil. Pentru un gaz de electroni liberi cu densitate mică (adică R_s mare) se obține

$$E_{cor} = -\frac{0,88}{R_s}, Rydberg \quad (7.20)$$

O relație care se pare că este valabilă în domeniul densităților electronice din metale a fost dată de Pines

$$E_{\text{cor}} = 0.031 \ln R_s - 0,115, \text{ Rydberg}$$

O altă relație, valabilă în același domeniu, a fost dată de Wigner

$$E_{\text{cor}} = -\frac{0,88}{R_s + 7,8}, \text{ Rydberg}$$

Expresia finală a energiei medii per electron, energia de coeziune a metalelor, este

$$U = E_{\text{ion}} + \frac{2,21}{R_s^2} \frac{m_o}{m_c} + \frac{0,284}{R_s} + E_{\text{cor}} \quad (7.21)$$

Datorită semnului negativ al termenilor E_{ion} și E_{cor} , energia de coeziune a metalului prezintă un minim ca în Fig. 3.1. expresia (7.21) este valabilă pentru metalele monovalente dar poate fi generalizată pentru orice valență Z având în vedere că q se înlocuiește cu Zq și

$$\rho(R) = \frac{3Zq}{4\pi R_o^3}$$

Modulul de compresibilitate este dat de relația

$$B = -V \frac{dp}{dV} = V \frac{d^2U}{dV^2}$$

Pentru volumul unei sfere atomice $V = 4\pi R_o^3/3$ se obține

$$B = \frac{1}{12\pi R} \frac{d^2U}{dR^2} - \frac{1}{6\pi R^2} \frac{dU}{dR}$$

La echilibru, $R = R_o$, $(dU/dR)_{R_o} = 0$,

$$B = \frac{1}{12\pi R_o} \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R=R_o}$$

La metalele alcaline modulul de compresibilitate calculat după această formulă coincide destul de bine cu valorile experimentale. Teoria prezentată mai sus se bazează pe modelul electronilor liberi. În unele metale, cum ar fi Cu, Ag, Au etc., în care spațiile interatomice în cristal sunt mult mai mici și deci

electronii se pot mișca mai puțin liber decât în metalele alcaline, rezultatele acestei teorii nu sunt în concordanță cu experiența.

3.8. Legătura de hidrogen

Se cunoaște că deoarece hidrogenul neutru are un singur electron el ar trebui să formeze o legătură covalentă numai cu un singur alt atom. Însă, în anumite condiții un atom de hidrogen este atras prin intermediul unor forțe destul de intense de către doi atomi, formând așa-numita legătură de hidrogen, cu o energie de legătură de ordinal 0,1 eV. Legătură de hidrogen se formează numai între atomi puternic electronegativi ca F, O, N. De aceea se crede că această legătură are caracter ionic: când hidrogenul participă la o legătură covalentă cu un atom puternic electronegativ, electronul său este aproape complet transferat partenerului său. Protonul rămas poate atunci exercita o forță de atracție asupra celui de al doilea atom încărcat negativ. Datorită norului electronic extins al atomului electronegativ și dimensiunilor extrem de mici ale protonului nu este posibil să formeze legătură și cu un al treilea atom. De aceea în legătura de hidrogen atomul de hidrogen are totdeauna coordinație dublă (de exemplu $F^- - H^+ - F^-$). Un criteriu al existenței legăturii de hidrogen este că distanța observată dintre atomii A și B (acest tip de legătură se poate face și între doi atomi de sorturi diferite) este mai mică decât distanța care ar exista între ei dacă ar fi prezentă numai legătura van der Waals. O altă indicație a prezenței legăturii de hidrogen se poate obține din spectroscopia de infraroșu unde banda corespunzătoare vibrațiilor hidrogenului prezintă o deplasare semnificativă și este adesea extinsă. Fenomenele asociate cu legătura de hidrogen sunt diverse și caracterizarea acestui tip de legătură este mai dificilă. Împreună cu atracția electrostatică a dipolilor electrice, legătura de hidrogen stă la baza proprietăților fizice ale apei și gheții. În cazul gheții fiecare atom de oxigen este înconjurat de alți patru atomi de oxigen într-o configurație tetraedrală și legătura este asigurată prin intermediul atomilor de hidrogen. Legăturile de hidrogen sunt prezente de asemenea în apa sub formă lichidă ceea ce conduce la o anomalie a coeficientului de dilatare: apa are densitatea maximă la 4°C. Aceasta apare deoarece apa în formă lichidă conține de asemenea complexe de molecule de H_2O care sunt menținute prin legături de hidrogen. În comparație cu moleculele de H_2O fără legătură de hidrogen, cele dinainte ocupă un volum mai mare. Cu creșterea temperaturii agregatele cu legătură de hidrogen se topesc conducând la o creștere a densității. Peste 4° C dilatarea termică este din nou cea obișnuită, adică densitatea apei scade cu creșterea temperaturii. De asemenea, legătura de hidrogen este responsabilă pentru legătura dintre cele două lanțuri ale spiralei duble din molecula de ADN și se crede că această legătură joacă un rol crucial în reproducerea genetică.

CAPITOLUL AL IV-LEA

PROPRIETĂȚILE ELASTICE

Studiul proprietăților elastice ale cristalelor se referă la relația care există între forțele aplicate unui cristal și modificarea formei acestuia. Se iau în considerare numai acele deformații în care cristalul își revine complet la starea inițială după îndepărtarea forțelor aplicate. De asemenea, se studiază numai acele modificări ale lungimii și ale unghiurilor dintre liniile considerate în cristal care sunt direct proporționale cu tensiunile mecanice aplicate. Pe scurt, se studiază numai deformațiile omogene. Pentru a studia proprietățile elastice ale unui cristal acesta se consideră ca un mediu continuu omogen în loc de un aranjament periodic de atomi. Aproximația mediului continuu este valabilă pentru undele elastice de lungime de undă mai mare decât 10^{-8}m , ceea ce corespunde unei frecvențe mai mici decât 10^{12} Hz . Pentru a studia undele elastice de frecvențe mai înalte se folosesc metode de împrăștiere inelastică. Ultrasunetele (unde elastice de frecvență înaltă) au mari aplicații în controlul nedistructiv al materialelor.

4.1. Deformații elastice

Să considerăm pe semidreapta din Fig. 4.1 segmentul de dreaptă PQ de lungime Δx . Dacă întindem cu o forță segmentul OQ atunci segmentul OP se va alungi cu u și va deveni OP' iar segmentul PQ se va alungi cu Δu și va deveni P'Q' = $\Delta x + \Delta u$. Deformația liniară relativă a segmentului PQ se scrie

$$\frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta u}{\Delta x}$$

iar deformația punctului P se scrie

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}$$

și prin urmare

$$P'Q' = PQ + \frac{du}{dx} \Delta x = \Delta x \left(1 + \frac{du}{dx} \right)$$

Considerăm deformățiile infinitezimale. În Fig. 4.2 este reprezentată deformăția bidimensională a segmentului PQ care este dată de relația

$$\vec{P'Q'} - \vec{PQ} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \vec{\Delta x} + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \vec{\Delta y}$$

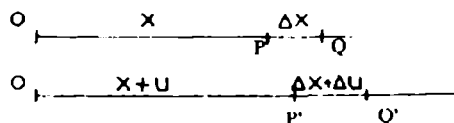


Fig. 4.1

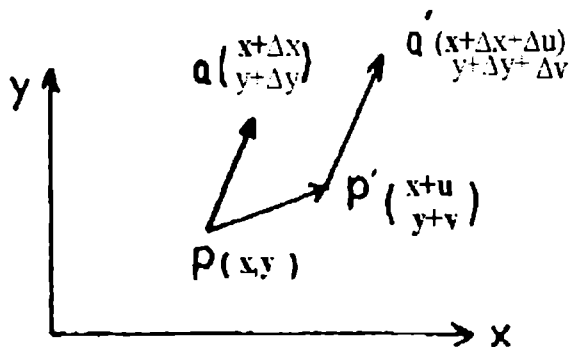


Fig. 4.2

În cazul tridimensional notăm coordonatele punctelor astfel : $P(x, y, z)$, $Q(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z)$, $P'(x + u, y + v, z + w)$, $Q'(x + \Delta x + \Delta u, y + \Delta y + \Delta v, z + \Delta z + \Delta w)$ și obținem expresia

$$\vec{P'Q'} = \vec{PQ} + \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \vec{\Delta x} + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \vec{\Delta y} + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \vec{\Delta z} \quad (1.1)$$

unde $\vec{PQ} = \vec{\Delta x} + \vec{\Delta y} + \vec{\Delta z}$. Definim componentele deformăției prin relațiile

$$e_{xx} \equiv \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad e_{yy} \equiv \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad e_{zz} \equiv \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (1.2)$$

Aceste componente ale deformăției definesc alungirile pe direcțiile axelor. Mai există următoarele componente ale deformăției, care definesc modificările unghiurilor dintre axe

$$e_{xy} = \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \quad e_{yz} = \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}; \quad e_{zx} = \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \quad (1.3)$$

Deformațiile definite sunt adimensionale. Notând $\vec{P}'\vec{Q}' = \vec{\Delta x}' + \vec{\Delta y}' + \vec{\Delta z}'$ relația (1.1) se poate scrie sub forma

$$\vec{\Delta x}' + \vec{\Delta y}' + \vec{\Delta z}' = (1 + \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{xz})\vec{\Delta x} + (1 + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{yz})\vec{\Delta y} + (1 + \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{zx})\vec{\Delta z}$$

unde

$$\vec{\Delta x}' = (1 + \varepsilon_{xx})\vec{\Delta x} + \varepsilon_{yx}\vec{\Delta y} + \varepsilon_{zx}\vec{\Delta z}$$

$$\vec{\Delta y}' = \varepsilon_{xy}\vec{\Delta x} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{\Delta y} + \varepsilon_{zy}\vec{\Delta z}$$

$$\vec{\Delta z}' = \varepsilon_{xz}\vec{\Delta x} + \varepsilon_{yz}\vec{\Delta y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{\Delta z}$$

Cubul de volum $V = \vec{\Delta x} \cdot \vec{\Delta y} \times \vec{\Delta z}$ capătă datorită deformării volumul $V' = \vec{\Delta x}' \cdot \vec{\Delta y}' \times \vec{\Delta z}'$ care se poate scrie

$$V' = \begin{vmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} V \approx (1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})V$$

unde am neglijat produsele dintre componentele deformației. Ceșterea relativă a volumului datorită deformației se numește dilatare elastică relativă și este dată de expresia

$$\delta \equiv \frac{V' - V}{V} \approx e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \quad (1.4)$$

4.2. Componentele tensiunii elastice

Tensiunea elastică, denumită și efort unitar, este forța care acționează pe unitatea de suprafață într-un solid. Există nouă componente ale tensiunii care se notează astfel : $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$. Litera majusculă indică direcția forței iar indicele indică normala la planul pe care se aplică forța. Există trei componente normale X_x, Y_y, Z_z și șase componente tangențiale. Dacă aplicăm unui cub elementar condiția ca momentul total al forțelor să fie zero, adică accelerația unghiulară să se anuleze, cele 6 componente tangențiale se reduc la trei

deoarece: $X_y = Y_x$, $X_z = Z_x$, $Y_z = Z_y$. În Fig. 4.3 se reprezintă o tensiune normală X_x și o tensiune tangențială X_y aplicate unui cub: componenta normală, X_x , este o forță aplicată în direcția x pe unitatea de suprafață dintr-un plan a cărui normală se află orientată în direcția x ; X_y este forța aplicată în direcția x pe unitatea de suprafață dintr-un plan a cărui normală este orientată în direcția y .

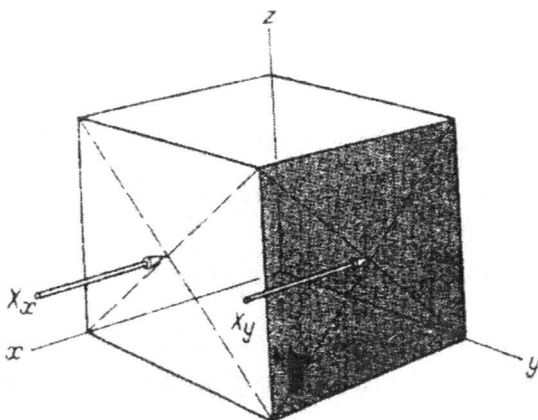


Fig. 4.3

Tensiunea elastică are dimensiunea unei forțe pe unitatea de arie sau a unei energii pe unitatea de volum.

4.3. Legea lui Hooke. Constante elastice

La deformații mici deformația este direct proporțională cu tensiunea. Aceasta este legea lui Hooke. Ca urmare, componentele deformației sunt funcții liniare de componentele tensiunii

$$\begin{aligned}
 e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y \\
 e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y \\
 e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y \\
 e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y \\
 e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y \\
 e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Mărimile S_{11} , S_{12} , se numesc constante elastice și au dimensiunea arie pe forță sau volum pe energie. Sunt valabile și relațiile inverse: componentele tensiunii sunt funcții liniare de componentele deformației

$$\begin{aligned} X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy} \\ Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy} \\ Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy} \\ Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy} \\ Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy} \\ X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Mărimile C_{11} , C_{12} ,... se numesc module de elasticitate și au dimensiunea forță pe arie sau energie pe volum.

4.4. Densitatea de energie elastică

În aproximația legii lui Hooke densitatea de energie elastică U este funcție pătratică de deformații

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \tilde{C}_{ij} e_i e_j \quad (4.1)$$

unde indicii 1 – 6 sunt definiți astfel

$$1 \equiv xx, 2 \equiv yy, 3 \equiv zz, 4 \equiv yz, 5 \equiv zx, 6 \equiv xy \quad (4.2)$$

Orice componentă a tensiunii se găsește prin derivarea energiei în raport cu componenta corespunzătoare a deformației. De exemplu

$$X_x = \frac{\partial U}{\partial e_{xx}} \equiv \frac{\partial U}{\partial e_1} = \tilde{C}_{11}e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\mu=2}^6 (\tilde{C}_{1\mu} + \tilde{C}_{\mu 1}) e_\mu \quad (4.3)$$

Se observă că în relațiile tensiune-deformație intră numai combinațiile $\frac{1}{2}(\tilde{C}_{\nu\mu} + \tilde{C}_{\mu\nu})$ de unde rezultă că modulele de elasticitate sunt simetrice

$$C_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\tilde{C}_{\mu\nu} + \tilde{C}_{\nu\mu}) = C_{\nu\mu} \quad (4.4)$$

Datorită acestei relații cele 36 module de elasticitate se reduc la 21. Mai mult, datorită proprietăților de simetrie ale cristalelor cubice, într-un cristal cubic numărul modulelor de elasticitate independente se reduce la trei. Densitatea de energie elastică a unui cristal cubic este dată de relația

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + C_{12} (e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx} + e_{xx}e_{yy}) \quad (4.5)$$

Nu apar nici un fel de alți termeni pătratici ca de exemplu de genul

$$(e_{xx}e_{xy} + \dots), (e_{zx}e_{zz} + \dots), (e_{yy}e_{yz} + \dots) \quad (4.6)$$

etc. Structura cubică are patru axe de simetrie de rotație ternare care sunt cele patru diagonale spațiale în direcția [111] și în direcțiile echivalente. O rotație cu unghiul $2\pi/3$ în jurul acestor patru axe modifică axele x, y, z conform schemei

$$x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x, -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x, x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x, -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x \quad (4.7)$$

după axa aleasă. Conform primei scheme rezultă

$$e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2 \rightarrow e_{yy}^2 + e_{zz}^2 + e_{xx}^2$$

și analog pentru ceilalți termeni din ecuațiile (4.5). Deci ecuația (4.5) este invariantă cu aceste operații de simetrie. Fiecare din termenii prezentați în (4.6) este impar la schimbarea unuia sau mai mulți indici. Totdeauna se va găsi în schemele (4.7) o rotație care va schimba semnul oricărui termen (4.6): de exemplu $e_{xy} = -e_{x,y}$. Deci termenii (4.6) nu sunt invariante față de operațiile de simetrie de rotație considerate. În continuare să verificăm că relația (4.5) este scrisă corect. Având în vedere (4.3) scriem

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xx}} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz})$$

Comparând această relație cu (3.2) se obține

$$C_{12} = C_{13}, \quad C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0$$

Mai departe

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xy}} = X_y = C_{44} e_{xy}$$

și comparând cu (3.2) rezultă

$$C_{61} = C_{62} = C_{63} = C_{64} = C_{65} = 0, \quad C_{66} = C_{44}$$

Procedând în mod similar pentru celelalte componente ale tensiunii, din (4.5) se găsește că pentru un cristal cubic sistemul de valori ale modulelor de elasticitate se reduce la matricea

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{xz}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_z	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

(4.8)

Calculând matricea inversă a matricei (4.8) se găsesc următoarele relații între modulele de elasticitate și constantele elastice

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}}; \quad C_{11} - C_{12} = \frac{1}{S_{11} - S_{12}}; \quad C_{11} + 2C_{12} = \frac{1}{S_{11} + 2S_{12}} \quad (4.9)$$

Modulul de compresibilitate și compresibilitatea

Să considerăm că dilatarea relativă este uniformă adică $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \delta / 3$. În acest caz densitatea de energie elastică (4.5) a pentru un cristal cubic devine

$$U = \frac{1}{6} (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 \quad (4.10)$$

Modulul de compresibilitate B se definește prin relația

$$U = \frac{1}{2} B \delta^2 \quad (4.11)$$

care este echivalentă cu definiția $B = - Vdp/dV$ utilizată în cap. 3. Rezultă pentru modulul de compresibilitate al unui cristal cubic expresia

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$$

Inversul modulului de compresibilitate se numește compresibilitate și se notează cu $K = 1/B$. În Tabela 4.1 se dau modulele de elasticitate pentru unele cristale cubice.

Tabela 4.1

Element	C_{11} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{12} (GPa)	Element	C_{11} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{12} (GPa)
Al	108	28,3	62	Li (195K)	13,4	9,6	11,3
Ar (80K)	2,77	0,98	1,37	Mo	459	111	168
Ag	123	45,3	92	Na	7,59	4,30	6,33
Au	190	42,3	161	Ne (6K)	1,62	0,93	0,85
Cs (78K)	2,47	2,06	1,48	Ni	247	122	153
Ca	16	12	8	Nb	245	28,4	132
Cr	346	100	66	O (54,4K)	2,60	0,275	2,06
Cu	169	75,3	122	Pd	224	71,6	173
C (diamant)	1040	550	170	Pt	347	76,5	251
Fe	230	117	135	Rb	2,96	1,60	2,44
Ge (nedopat)	129	67,1	48	Si (nedopat)	165	79,2	64
Ge-n (10^{19} Sb)	128,8	65,5	47,7	Si-n (10^{19} As)	162,2	78,7	65,4
Ge-p (10^{20} Ga)	118,0	65,3	39,0	Sr	14,7	5,74	9,9
He ³ (0,4K, 24 cm ³ /mole)	0,0235	0,01085	0,0197	Ta	262	82,6	156
He ⁴ (1,6K, 12 cm ³ /mole)	0,0311	0,0217	0,0281	Th	76	46	49
Ir	600	270	260	W	517	157	203
K	3,71	1,88	3,15	V	230	43,2	120
Kr (115K)	2,85	1,35	1,60	Xe (156K)	2,98	1,48	1,90
Pb	48,8	14,8	41,4				

4.5. Modulele de elasticitate într-un solid izotrop

Multe materiale solide sunt practic izotrope. Un corp solid izotrop posedă toate simetriile cristalului cubic și în plus posedă și alte simetrii, care fac ca expresia energiei elastice (4.5) să se simplifice astfel încât numărul modulelor de elasticitate (la fel și al constantelor elastice) să se reducă de la trei la două. Mai întâi vom folosi alte notații pentru tensiunile elastice și anume: $X_x \equiv T_{xx}$, $Y_y \equiv T_{yy}$, $Z_z \equiv T_{zz}$, $Y_z \equiv T_{yz}$, $Z_x \equiv T_{zx}$, $X_y \equiv T_{xy}$.

Relațiile dintre componentele tensiunilor și componentele deformațiilor, în accord cu matricea (4.8), se scriu

$$\begin{aligned} T_{xx} &= \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + 2\mu e_{xx} \\ T_{yy} &= \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + 2\mu e_{yy} \\ T_{zz} &= \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + 2\mu e_{zz} \\ T_{zx} &= 2\mu e_{zx} \\ T_{yz} &= 2\mu e_{yz} \\ T_{xy} &= 2\mu e_{xy} \end{aligned} \quad (5.1)$$

unde, pentru un mediu izotrop am introdus constantele lui Lamé λ și μ care sunt corelate cu modulele de elasticitate pentru sistemul cubic prin relațiile:

$$\begin{aligned} C_{12} = C_{21} = C_{13} = C_{31} = C_{23} = C_{32} &= \lambda \\ C_{44} = C_{55} = C_{66} &= 2\mu \\ C_{11} = C_{22} = C_{33} &= \lambda + 2\mu \end{aligned} \quad (5.2)$$

Ecuatiile (5.1) pot fi scrise sub următoare formă restrânsă

$$T_{\alpha\beta} = \lambda \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} e_{\gamma\gamma} + 2\mu e_{\alpha\beta} \quad (5.3)$$

Adunând primele trei ecuații (5.1) se obține

$$T_{\gamma\gamma} = (3\lambda + 2\mu) e_{\gamma\gamma} \quad (5.4a)$$

sau

$$e_{rr} = \frac{1}{3\lambda + 2\mu} T_{rr} \quad (5.4b)$$

Substituind (5.4b) în (5.3) obținem relația inversă, deformația în funcție de tensiune

$$e_{\alpha\beta} = \frac{-\lambda\delta_{\alpha\beta}}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} \sum_r T_{rr} + \frac{1}{2\mu} T_{\alpha\beta} \quad (5.5)$$

Considerăm $T_{zz} = T$, $T_{xx} = T_{yy} = 0$, $T_{xz} \equiv S \neq 0$, $e_{zz} = e$. În acest caz ecuația (5.5) se reduce la

$$\begin{aligned} e = e_{zz} &= \frac{1}{2\mu} \left[T - \frac{\lambda}{3\lambda + \mu} T \right] = \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)} T \\ e_{xx} = e_{yy} &= \frac{\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} T = -\frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} e \\ e_{xy} = e_{zy} &= 0 \\ e_{xz} &= \frac{1}{2\mu} S \end{aligned} \quad (5.6)$$

Raportul

$$\frac{T_{zz}}{e_{zz}} \equiv \frac{T}{e} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} = Y \quad (5.7)$$

se numește modulul lui Young. Se mai definește raportul lui Poisson ν ca fiind raportul dintre deformațiile transversale (e_{yy} , e_{xx}) și deformația e_{zz} (longitudinală), cu semn negativ

$$-\frac{e_{xx}}{e_{zz}} = -\frac{e_{yy}}{e_{zz}} = \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (5.8)$$

Utilizând (5.7) și (5.8) ecuația (5.5) se poate scrie sub forma folosită în mod curent de către ingineri

$$\begin{aligned}
e_{zz} &= \frac{1}{Y} [T_{zz} - \nu(T_{xx} + T_{yy})] \\
e_{xx} &= \frac{1}{Y} [T_{xx} - \nu(T_{zz} + T_{yy})] \\
e_{yy} &= \frac{1}{Y} [T_{yy} - \nu(T_{zz} + T_{xx})] \\
e_{xy} &= \frac{1}{2\mu} T_{xy} \\
e_{xz} &= \frac{1}{2\mu} T_{xz} \\
e_{yz} &= \frac{1}{2\mu} T_{yz}
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Dacă se consideră numai o componentă a tensiunii normale diferită de zero, de exemplu $T_{zz} \neq 0$, atunci tensiunea se numește uniaxială. Dacă o tensiune diagonală este diferită de zero, de exemplu $T_{xz} = T_{zx} \neq 0$, starea de tensiune se numește de forfecare simplă și

$$e_{xz} = \frac{1}{2\mu} T_{xz}$$

Se definește modulul de forfecare μ ca raportul dintre tensiunea de forfecare în cazul unei forfecări simple și deformația de forfecare (descreșterea unghiului dintre elementele care sunt inițial în direcțiile x și z)

$$\frac{T_{xz}}{2e_{xz}} = \mu$$

Constanta μ a lui Lamé se numește și modul elastic de forfecare. Eliminând λ din ecuațiile (5.7) și (5.8) se obține relația

$$\mu = \frac{Y}{2(1 + \nu)}$$

În Tabela 4.2 se dau valorile modulului lui Young, Y , și ale raportului lui Poisson, ν , pentru unele materiale în stare izotropă

Tabela 4.2

Materialul	Y, Gpa	ν
Plumb (turnat din topitură)	5	0,5
Staniu (turnat din topitură)	27	0,3
Sticlă	55	0,16
Aluminiu (turnat din topitură)	68	0,3
Cupru (turnat din topitură)	76	0,4
Zinc (turnat din topitură)	76	0,3
Cupru (moale, forjat)	100	0,4
Fier (turnat din topitură)	110	0,3
Cupru (tras dur)	120	0,4
Oțel carbon	200	0,3
Fier (forjat)	200	0,3
Wolfram	400	0,3

4.6. Deformația la interfața unei heterojoncțiuni crescută prin epitaxie

Să considerăm cazul creșterii epitaxiale a unui strat de AlAs pe fața (001) a unui substrat de GaAs. Ambele materiale cristalizează în structura blendei de zinc: celula unitate este cubică cu fețe centrate, cu baza formată din doi atomi diferiți. Constanta rețelei GaAs este $a_1 = 0,56528$ nm iar constanta de rețea a AlAs este $a_0 = 0,56612$ nm, ceva mai mare decât a GaAs. În timpul creșterii epitaxiale a stratului celula unitate bidimensională pe fața (001) a AlAs se armonizează cu celula unitate a GaAs, adică se deformează astfel încât în planul stratului constantele de rețea ale AlAs să devină egale cu ale GaAs. Notăm cu e_1 și e_2 deformațiile rețelei AlAs în planul stratului. În același timp atomii din stratul epitaxial relaxează în direcție perpendiculară pe interfață astfel încât să se reducă energia de deformare elastică la interfață. Aceasta determină modificarea constantei rețelei în direcție perpendiculară pe substrat. Notăm cu e_3 deformația rețelei stratului epitaxial în direcție perpendiculară, și cu a_p constanta în această direcție, modificată. Nu există forfecare. Avem relațiile

$$e_1 = e_2 = \frac{a_1 - a_0}{a_0} = -15 \cdot 10^{-4} ; \quad e_3 = \frac{a_p - a_0}{a_0}$$

Prin urmare, în planul stratului celula unitate a AlAs crescut epitaxial se contractă. Ne propunem să găsim cum se modifică în direcție perpendiculară, adică să calculăm e_3 , cunoscând modulele elastice ale GaAs: $C_{11} = 11,88 \cdot 10^{10}$ Pa, $C_{12} = 5,38 \cdot 10^{10}$ Pa.

Suprafața stratului epitaxial fiind liberă, tensiunea pe suprafață este nulă, fie aceasta $Z_x = 0$. Ținând cont de (4.8) rezultă

$$2C_{12}e_1 + C_{11}e_3 = 0$$

Se obține

$$e_3 = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}e_1 = 14 \cdot 10^{-4}$$

Prin urmare în direcție perpendiculară pe strat celula unitate a acestuia se dilată. Să calculăm valoarea constante rețelei în această direcție. Relația de mai sus se scrie

$$\frac{a_p - a_o}{a_o} = -\frac{2C_{12}(a_1 - a_o)}{C_{11}a_o}; \quad a_p - a_1 = \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right)(a_o - a_1) = 0.0016nm$$

$$a_p = 0,56688nm$$

Peste o anumită valoare a grosimii stratului epitaxial energia de deformare devine așa de mare încât pentru micșorarea ei (sistemul tinde la energie minimă) apar dislocații la interfață. Dislocațiile au efecte nedorite asupra proprietăților electrice și optice și de aceea apariția lor trebuie evitată. Se evaluează o grosime minimă a stratului epitaxial de la care apar dislocațiile. De asemenea diferența relativă dintre constantele de rețea ale celor două materiale trebuie să fie mai mică de 7% pentru a se putea realiza o heterojuncțiune în care să se armonizeze constantele acestora în planele interfeței și paralele cu aceasta.

4.7. Propagarea undelor elastice în cristalele cubice

Să considerăm un cub de volum $\Delta x \Delta y \Delta z$ (Fig. 4.4)

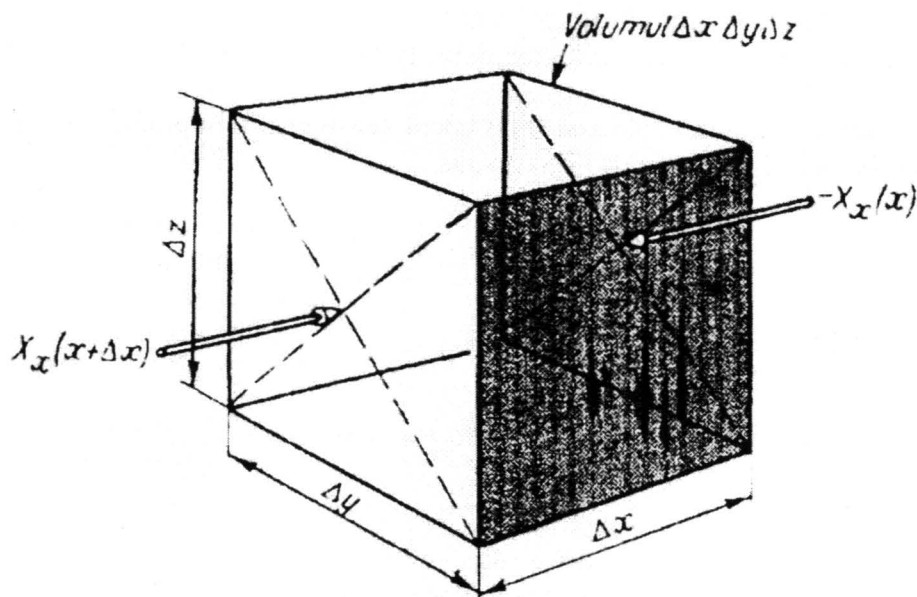


Fig. 4.4

asupra căruia acționează pe fața $\Delta y \Delta z$ în punctul x o tensiune $-X_x(x)$ iar pe fața paralelă în punctul $x + \Delta x$ o tensiune

$$X_x(x + \Delta x) \approx X_x(x) + \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x$$

Forța rezultantă este

$$\left[-X_x + X_x + \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x \right] \Delta y \Delta z = \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z$$

În direcția x apar și alte forțe dacă se consideră: (a) variația tensiunilor $-X_y(y)$ și $X_y(y + \Delta y)$ care acționează tangențial la două fețe $\Delta x \Delta z$ în punctele y și respectiv $y + \Delta y$ și (b) variația tensiunilor $-X_z(z)$ și $X_z(z + \Delta z)$ care acționează tangențial la două fețe $\Delta x \Delta y$ în punctele z și respectiv $z + \Delta z$. Aceste tensiuni nu sunt reprezentate pe figură. Astfel, componenta rezultantă în direcția x a forței aplicate cubului este

$$F_x = \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z$$

Această forță este egală cu masa cubului, $m = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$, înmulțită cu accelerația $\partial^2 u_x / \partial t^2$ în direcția x. ρ este densitatea materialului. Prin urmare ecuația fundamentală a dinamicii în direcția x este

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \quad (7.1)$$

În mod similar se obțin ecuațiile pentru deplasările u_y și u_z în direcțiile y și respective z

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} &= \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \\ \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} &= \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Având în vedere (4.8) ecuația (7.1) se scrie

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial z} \right)$$

Având în vedere ecuațiile (1.2), (1.3) această ecuație devine

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right) \quad (7.3)$$

Procedând analog cu ecuațiile (7.2) se obține

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y \partial z} \right) \\ \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y \partial z} \right)\end{aligned}\quad (7.4)$$

Căutăm soluții sub forma unor unde plane

$$\begin{aligned}u_x &= u_{x0} \exp i[\omega t - (K_x x + K_y y + K_z z)] \\ u_y &= u_{y0} \exp i[\omega t - (K_x x + K_y y + K_z z)] \\ u_z &= u_{z0} \exp i[\omega t - (K_x x + K_y y + K_z z)]\end{aligned}$$

Introducând aceste soluții în (7.3), (7.4) se obține

$$\begin{aligned}[C_{11}K_x^2 + C_{44}(K_y^2 + K_z^2) - \rho\omega^2]u_x + (C_{12} + C_{44})K_x K_y u_y + (C_{12} + C_{44})K_x K_z u_z &= 0 \\ (C_{12} + C_{44})K_y K_x u_x + [C_{11}K_y^2 + C_{44}(K_x^2 + K_z^2) - \rho\omega^2]u_y + (C_{11} + C_{44})K_z K_y u_z &= 0 \\ (C_{12} + C_{44})K_x K_z u_x + (C_{12} + C_{44})K_y K_z u_y + [C_{11}K_z^2 + C_{44}(K_x^2 + K_y^2) - \rho\omega^2]u_z &= 0\end{aligned}\quad (7.5)$$

K_x, K_y, K_z sunt componentele vectorului de undă $\vec{K}$ al undelor elastice. Vom calcula în cele ce urmează viteza $v = \omega/K$ pentru undele longitudinale și transversale pentru trei direcții în cristalul cubic și în final vom particulariza aceste relații pentru cazul izotrop.

Unde longitudinale

Undele longitudinale sunt undele în care deplasarea particulei și vectorul de undă sunt orientate în aceeași direcție.

Direcția [100]: $u = u_x, u_y = u_z = 0$; $K = K_x, K_y = K_z = 0$. Din prima ecuație (7.5) se obține

$$v_L[100] = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (7.6)$$

Direcția [110]: $u_x = u_y, u_z = 0$; $K_x = K_y = K / \sqrt{2}, K_z = 0$. Din una din primele două ecuații (7.5) care devin identice se obține

$$v_L[110] = \frac{\omega}{K} = \left[\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho} \right]^{1/2} \quad (7.6)$$

Direcția [111]: $u_x = u_y = u_z$; $K_x = K_y = K_z = K/\sqrt{3}$. Ecuațiile (7.5) devin identice și din oricare din ele se obține

$$v_L[111] = \frac{\omega}{K} = \left[\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho} \right]^{1/2} \quad (7.7)$$

Dacă mediul este izotrop, atunci este satisfăcută condiția $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ și se obține că vitezele pe cele trei direcții sunt egale

$$v_L[100] = v_L[110] = v_L[111] = \left(\frac{C_{11}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (7.8)$$

Pentru un monocristal de aluminiu cu $\rho = 2,73 \text{ g/cm}^3$ și $C_{11} = 1,07 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $C_{12} = 0,61 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $C_{44} = 0,28 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$) se obține $v_L[100] = 6300 \text{ m/s}$, $v_L[110] = 6400 \text{ m/s}$, $v_L[111] = 6450 \text{ m/s}$. Pentru un monocristal de diamant cu $\rho = 3,5 \text{ g/cm}^3$, $C_{11} = 9,2 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $C_{12} = 3,9 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $C_{44} = 4,3 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, se obține $v_L[100] = 16200 \text{ m/s}$, $v_L[110] = 17600 \text{ m/s}$, $v_L[111] = 18000 \text{ m/s}$.

Unde transversale

O undă transversală, sau de forfecare, are vectorul de undă orientat perpendicular pe direcția de deplasare a particulei. Să considerăm $u = u_z$ și $u_x = u_y = 0$ pentru direcțiile [100] și [110]. Avem :

Direcția [100]: $K_x = K$; $K_y = K_z = 0$. Se obține din ultima ecuație (7.5)

$$v_T[100] = \frac{\omega}{K} = \left(\frac{C_{44}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (7.9)$$

Direcția [110]: $K_x = K_y = K/\sqrt{2}$, $K_z = 0$, se obține din ultima ecuație (7.5)

$$v_T[110] = \frac{\omega}{K} = \left(\frac{C_{44}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (7.10)$$

Pentru un monocristal de aluminiu, cu constantele de material date mai sus, se obține $v_T[100] = v_T[110] = 3200$ m/s iar pentru un monocristal de diamant se obține $v_T[100] = v_T[110] = 11000$ m/s. Pentru un material izotrop, în care este satisfăcută în plus față de condiția de izotropie, $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, și condiția lui Cauchy, $C_{12} = C_{44}$, rezultă $C_{11} = 3C_{44}$ și din compararea relației (7.8) cu (7.9) și (7.10) se obține $v_L = \sqrt{3}v_T$

Un rol important îl au în tehnică undele de suprafață (Rayleigh) și undele Lamb. Acestea din urmă se generează într-o placă subțire.

OSCILAȚIILE REȚELEI CRISTLINE. FONONII

5.1. Oscilațiile termice ale rețelei unidimensionale

La o temperatură mai mare decât zero absolut atomii sau moleculele din nodurile rețelei cristaline efectuează, sub influența forțelor de legătură mici deplasări în jurul pozițiilor de echilibru. Datorită caracterului cuasielastic al forțelor de legătură atomii execută o mișcare oscilatorie în jurul pozițiilor de echilibru. Amplitudinea oscilațiilor este cu atât mai mare cu cât temperatura este mai mare; de aceea mișcarea oscilatorie a atomilor în rețeaua cristalină se mai numește și mișcare termică. Din punct de vedere classic la zero absolut această mișcare ar trebui să înceteze, însă din punctual de vedere al mecanicii cuantice există așa-numitele oscilații de zero și la 0 K. Oscilațiile termice ale rețelei se propagă în cristal sub formă de unde elastice. Prin analogie cu undele electromagnetice energia undelor elastice este cuantificată; cuantele de energie se numesc fononi. S-a observat experimental că contribuția rețelei la capacitatea calorică a solidelor tinde la zero atunci când temperatura tinde la zero, ceea ce se poate explica numai dacă energia oscilațiilor rețelei este cuantificată. Vom studia la început cazul unei rețele unidimensionale simple, alcătuită din atomi identici, cu un singur atom pe celula elementară. În Fig. 5.1 este reprezentată o asemenea rețea liniară, alcătuită din atomi identici de masă m care sunt deplasați din pozițiile lor de echilibru $(n - 1)$, n , $(n + 1)$ cu elongațiile u_{n-1} , u_n , u_{n+1} . Vom considera deplasările pozitive dacă sunt orientate în sensul pozitiv al axei și negative dacă sunt în sens invers, astfel că în exemplul dat $u_{n-1} > 0$, $u_n > 0$, $u_{n+1} < 0$.

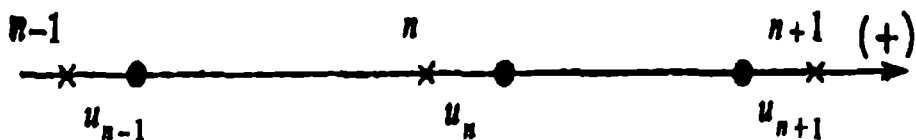


Fig. 5.1

Pentru deplasări mici în comparație cu distanța, a , dintre nodurile rețelei, forțele de interacțiune pot fi considerate cuasielastice, $F = -\beta x$. Forța de

interacțiune dintre atomii n și $(n - 1)$ este $F_{n, n-1} = -\beta(u_n - u_{n-1})$, forța de interacțiune dintre atomii n și $(n + 1)$ este $F_{n, n+1} = -\beta(u_n - u_{n+1})$. Forța rezultantă care acționează asupra atomului n este $F_n = F_{n, n-1} + F_{n, n+1} = -\beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$, unde $\beta > 0$ este constanta cuasielastică. Vom lua în considerare numai interacțiunile dintre un atom și vecinii cei mai apropiați, ceea ce afectează prea puțin rezultatele finale. Astfel, ecuația de mișcare (masa $\times$ accelerația = forța) pentru atomul n este

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0 \quad (1.1)$$

Acesta este un sistem cu un număr infinit de ecuații diferențiale (pentru toate valorile întregi posibile ale lui n) cuplate în care avem funcțiile necunoscute $u_{n-1}(t)$ și $u_{n+1}(t)$. Rezolvarea acestui sistem de ecuații este foarte complicată. De aceea se are în vedere analogia dintre rețeaua unidimensională și o coardă vibrantă pentru care soluția ecuației undelor este de forma

$$u(x, t) = A e^{i(qx - \omega t)}$$

unde $q = 2\pi/\lambda$, λ este lungimea de undă a oscilațiilor, $u(x, t)$ este elongația în punctul x la momentul de timp t , $v = \omega/2\pi$ este frecvența, ω este pulsația și A este amplitudinea, care poate fi un număr complex. La coarda vibrantă, q și $\omega = v_0|q|$ variază continuu de la 0 la ∞ . La rețeaua unidimensională coordonata x , continuă, se înlocuiește cu mărimea discretă na , unde a este distanța dintre două noduri și n este un număr întreg (numărul nodului), astfel că soluția ecuației (4.1) se scrie

$$u_n = A e^{i(qan - \omega t)} \quad (1.2)$$

Amplitudinea a este independentă de n . Substituind (1.2) în (1.1) se obține

$$-m\omega^2 = -\beta(2 - e^{-iqa} - e^{iqa})$$

care se mai poate scrie

$$\omega^2 = 2 \frac{\beta}{m} (1 - \cos qa) = 4 \frac{\beta}{m} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)$$

unde s-a utilizat identitatea

$$\cos \alpha = \frac{1}{2} (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})$$

Rezultă

$$\omega = \omega_{\max} \left| \sin \left(\frac{qa}{2} \right) \right| = \omega_{\max} \left| \sin \left(\frac{\pi a}{\lambda} \right) \right|; \quad \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (1.3)$$

aceasta este relația de dispersie, adică ω depinde neliniar și periodic de q și nu liniar ca în cazul corzii vibrante. Dacă în relația (1.2) substituim q cu $q' = q + 2\pi g/a$, unde g este un număr întreg pozitiv sau negativ, noua undă va fi

$$u'_n = Ae^{i(q'an - \omega t)} = Ae^{i(qan - \omega t)} e^{i2\pi gn} = u_n$$

deoarece $\exp(i2\pi gn) = 1$. Deci unda u'_n este identică în toate punctele și la orice moment de timp cu unda u_n , astfel că numerele de undă q și q' sunt indiscernabile. Așadar intervalul valorilor independente ale lui q este

$$-\pi \leq qa \leq \pi; \quad -\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a} \quad (1.4)$$

Se observă din Fig. 5.2, unde este reprezentată dependența lui ω de q , că aceasta este periodică cu perioada $2\pi/a$.

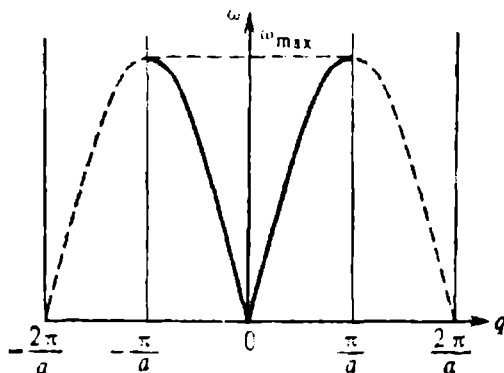


Fig. 5.2

Curba cu $q < 0$ este simetrică cu curba pentru $q > 0$, astfel că în cele mai multe cazuri este suficient să se studieze frecvența numai în intervalul lui q de la 0 la $q_{\max} = \pi/a$. Din $q_{\max}$ se determină lungimea de undă minimă, $2\pi/\lambda_{\min} = \pi/a$, care are valoarea $\lambda_{\min} = 2a$. Pentru un $\lambda_{\min}$ corespunde un $\omega_{\max}$, ceea ce este o caracteristică a rețelei unidimensionale față de coarda vibrantă. Intervalul de variație al numărului de undă q este $(-\pi/a, \pi/a)$ și se numește prima zonă Brillouin. La marginile zonei Brillouin $q_{\max} = \pm \pi/a$. Soluția (1.2) nu reprezintă o undă progresivă ci o undă staționară. Deoarece $nq_{\max}a = \pm n\pi$

$$u_n = Ae^{\pm in\pi} e^{-i\omega t} = A(-1)^n e^{-i\omega t}$$

Aceasta este o undă staționară, unda nu se mișcă nici spre dreapta nici spre stânga, viteza de grup $(d\omega/dq)$ fiind egală cu zero. Acum luăm în considerare cazul real și anume că numărul de atomi din rețeaua unidimensională este finit (nu infinit). Fie acesta egal cu N . În acest caz pentru a evita influența atomilor marginali aranjăm cei N atomi pe circumferința unui cerc de rază foarte mare (deci presupunem N foarte mare) astfel încât atomul N să se afle în echilibru la distanța a cu primul atom ($n = 1$). Condițiile la frontieră se pot înlocui cu condițiile de ciclicitate Born–von Karman

$$u_{n \pm N} = u_n \quad (1.5)$$

deoarece în acest caz atomul $(n \pm N)$ coincide cu atomul N . Substituind (1.2) în (1.5) se obține $\exp(\pm iqaN) = 1$, adică $qaN = 2\pi g$, unde g este un număr întreg sau zero. Așadar $q = (2\pi/a) \cdot (g/N)$, unde $-N/2 \leq g \leq N/2$ așa cum rezultă din relațiile (1.4). Într-o rețea atomică unidimensională cu N grade de libertate, numărul de undă q ia N valori discrete în intervalul $(-\pi/a, +\pi/a)$. Numărul N poate fi ales atât de mare încât variația lui q să fie considerată cuasicontinuă. Deoarece ω este funcție de q (relația (1.3)) și q este discret ne punem problema să calculăm numărul de vibrații cu q distinct în intervalul $\omega, \omega + d\omega$. Diferențiind (1.3)

$$d\omega = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) dq$$

Substituind

$$dq = \frac{2\pi}{aN} dg$$

se obține

$$d\omega = \frac{2\pi}{N} \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right| dg$$

Numărul modurilor de vibrație (fiecărei valori a lui q îi corespunde un mod de vibrație) dZ în intervalul $d\omega$ de la $-\pi/a$ la π/a este

$$dZ = 2dg = \frac{N}{\pi} \sqrt{\frac{m}{\beta}} \frac{d\omega}{\left| \cos\left(\frac{aq}{2}\right) \right|}$$

Utilizând relația (1.3) se obține

$$\cos\left(\frac{aq}{2}\right) = \sqrt{1 - \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)} = \sqrt{1 - \frac{m\omega^2}{4\beta}}$$

Densitatea de moduri de vibrație pe intervalul unitate de frecvență este

$$\frac{dZ}{d\omega} = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} \quad (1.6)$$

funcție reprezentată graphic în Fig. 5.3. Factorul 2 apare datorită simetriei lui $\omega(q)$.

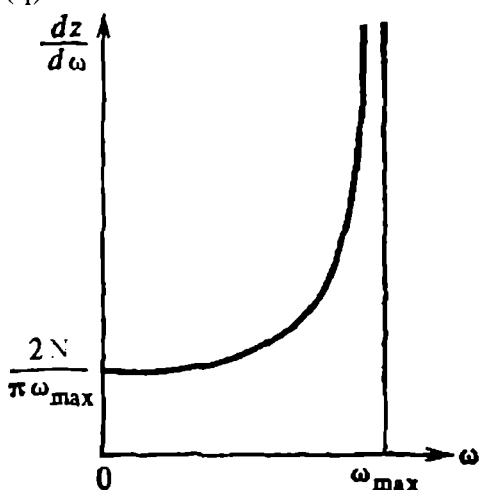


Fig. 5.3

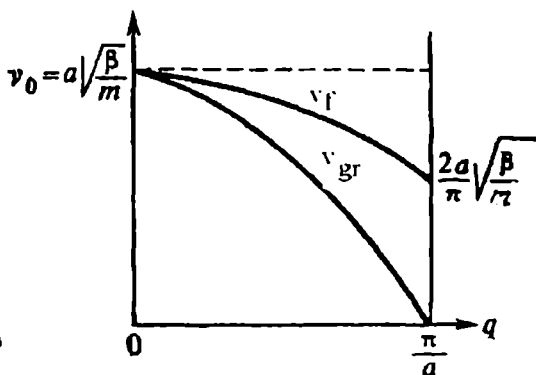


Fig. 5.4

Conchidem deci că numărul valorilor permise ale lui q în prima zonă Brillouin este egal cu numărul N al atomilor din rețea și pentru rețeaua simplă cu numărul celulelor unitate. Deoarece fiecărei valori a lui q îi corespunde un mod de vibrație, rezultă că numărul modurilor de vibrație este egal cu numărul atomilor care, în cazul unidimensional, este egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului. În continuare vom calcula viteza de fază și viteza de grup. Viteza de propagare a sunetului într-un mediu elastic solid este $v_o = (E/\rho)^{1/2}$ unde E este modulul lui Young și ρ este densitatea materialului. În rețeaua unidimensională $\rho = m/a$ și modulul lui Young este definit ca raportul dintre forță și elongația relativă, astfel că

$$E = \frac{|F_{n,n-1}|}{|u_n - u_{n-1}|/a} = \beta a$$

și deci $v_o = a(\beta/m)^{1/2}$. Din relația (1.3) se obține pentru valori mici ale lui q (unde lungi)

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \frac{aq}{2} = v_o q \quad (1.7)$$

În cazul general al prezenței dispersiei se face distincție între viteza da fază $v_f = \omega/|q|$, care reprezintă viteza de propagare a unei monocromatice, și viteza de grup, $v_g = |d\omega/dq|$, care reprezintă viteza pachetului de unde și deci a energiei unei. Utilizând relația (1.3) se obține

$$\begin{aligned} v_f &= v_o \left| \frac{\sin(aq/a)}{aq/2} \right| \\ v_g &= v_o |\cos(aq/2)| \end{aligned} \quad (1.8)$$

Din Fig. 5.4 se observă că $v_f \neq v_g$, adică are loc dispersia undelor și atât v_f cât și v_g depind de lungimea de undă. Undele lungi nu prezintă dispersie deoarece pentru $q \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$), $v_f = v_g = v_o$. Pentru undele cele mai scurte, corespunzătoare lui $q_{\max} = \pi/a$, viteza de grup, cu care este transportată energia unei, scade la zero.

5.2. Oscilațiile termice ale rețelei cristaline unidimensionale cu bază

Considerăm o rețea unidimensională cu bază, în care baza este formată din doi atomi, adică cu doi atomi pe celula unitate. Ca exemplu sunt cristalele ionice NaCl, CsCl și cristalele atomice Si și Ge. Rețeaua unidimensională cu bază este reprezentată în Fig. 5.5.

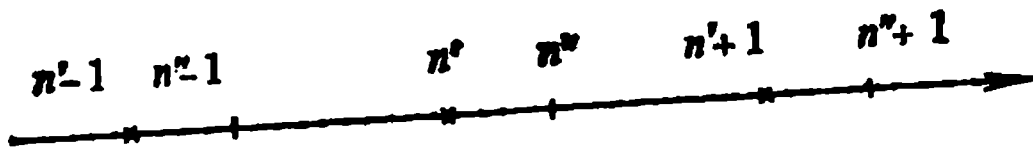


Fig. 5.5

Atomii de masă m_1 ocupă nodurile n_1 iar atomii de masă m_2 ocupă nodurile n_2 . Notăm cu u_n , u_{n-1} , u_{n+1} și v_n , v_{n-1} , v_{n+1} deplasările atomilor de masă m_1 , respectiv, m_2 și cu β constanta elastică de interacțiune dintre doi atomi vecini. În aproximația interacțiunii numai între vecinii cei mai apropiați se obțin următoarele ecuații de mișcare

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= -\beta(2u_n - v_{n-1} - v_n) \\ m_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} &= -\beta(2v_n - u_{n+1} - u_n) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Soluțiile sistemului sunt de forma

$$u_n = A e^{i(qan - \omega t)} ; \quad v_n = B e^{i(qan - \omega t)} \quad (2.2)$$

Introducând aceste soluții în sistemul de ecuații (2.1) se obține

$$\begin{aligned} (2\beta - m_1 \omega^2)A - \beta(1 + e^{-iqa})B &= 0 \\ -\beta(e^{iqa} + 1)A + (2\beta - m_2 \omega^2)B &= 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Acesta este un sistem de ecuații liniare și omogene cu necunoscutele A și B. Sistemul admite o soluție diferită de zero numai dacă determinantul său este nul, adică

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m_1\omega^2 & -\beta(1 + e^{-iqa}) \\ -\beta(1 + e^{iqa}) & 2\beta - m_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

Se obține

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2\beta(m_1 + m_2)\omega^2 + 2\beta^2(1 + \cos qa) = 0$$

ecuație care admite două soluții

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \frac{1}{2} \omega_o^2 \left[1 - \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2(aq/2)} \right] \\ \omega_2^2 &= \frac{1}{2} \omega_o^2 \left[1 + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2(aq/2)} \right] \\ \omega_o^2 &= \frac{2\beta(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}; \quad \gamma^2 = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

γ^2 atinge valoarea sa maximă egală cu unitatea pentru $m_1 = m_2$ și prin urmare $\gamma^2 \sin^2(aq/2) \leq 1$, ceea ce asigură ca ω_1 și ω_2 să fie mărimi reale. La fel ca în cazul rețelei simple, în cazul rețelei complexe soluțiile (2.2) satisfac ecuațiile (2.1) numai dacă ω și q sunt corelați prin relațiile de dispersie (2.5). Diferența este că în cazul rețelei cu bază apar două ramuri, una $\omega_1 \equiv \omega_{ac}$ se numește ramură acustică și alta $\omega_2 \equiv \omega_{op}$ se numește ramură optică. Ca și în cazul rețelei unidimensionale simple se poate demonstra că este posibil să ne limităm la analiza lui q în intervalul $(0, \pm \pi/a)$. Din (2.5) se obține la $q = 0, \pi/a$

$$\begin{aligned} \omega_{ac}(0) &= 0; \quad \omega_{ac}(\pi/a) = \frac{\omega_o}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \gamma^2}} \\ \omega_{op}(0) &= \omega_o; \quad \omega_{op}(\pi/a) = \frac{\omega_o}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - \gamma^2}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Relația de ordonare a frecvențelor este $\omega_{op}(0) = \omega_o > \omega_{op}(\pi/a) > \omega_{ac}(\pi/a) > \omega_{ac}(0) = 0$. Din ec. (2.5) se obține pentru $aq \ll 1$ (lungimi de undă mari), în aproximația $\sin(aq/2) \approx aq/2$, dezvoltând radicalul în serie de puteri

$$\begin{aligned} \omega_{ac} &\approx \frac{1}{4} \omega_o \gamma a q \\ \omega_{op} &\approx \omega_o \left(1 - \frac{\gamma^2 a^2}{32} q^2 \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

La $q = \pi/a$ și $\gamma^2 \neq 1$, derivând (2.5) în raport cu q se obține

$$\left(\frac{d\omega_{ac}}{dq} \right)_{\pi/a} = \left(\frac{d\omega_{op}}{dq} \right)_{\pi/a} = 0$$

adică la marginea primei zone Brillouin ramurile de dispersie au un extremum: $\omega_{ac}(\pi/a)$ este maximă iar $\omega_{op}(\pi/a)$ este minimă. În Fig. 5.6a sunt reprezentate cele două ramuri de dispersie $\omega_{ac}(q)$ și $\omega_{op}(q)$. În Fig. 5.6b este reprezentat cazul degenerat, $m_1 = m_2$, adică $\gamma^2 = 1$.

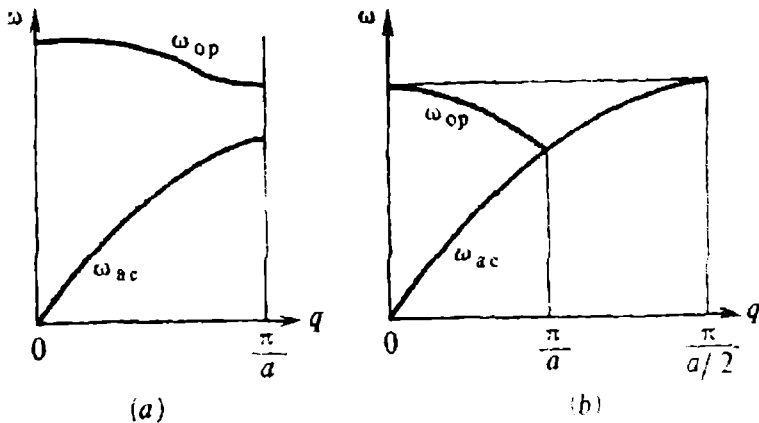


Fig. 5.6

Se obține în acest caz din (2.5)

$$\omega_{ac} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{aq}{4}\right) \right|; \quad \omega_{op} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \cos\left(\frac{aq}{4}\right) \right| \quad (2.8)$$

În acest caz toți atomii sunt identici și constanta de rețea este $a/2$. Se observă că ω_{ac} din (2.8) coincide cu $\omega(q)$ din (1.3) pentru q cuprins în intervalul $(0, (1/2)(\pi/(a/2)))$ iar ω_{op} din (4.8) coincide cu $\omega(q)$ din (1.3) pentru q cuprins în intervalul $((1/2)(\pi/(a/2)), \pi/(a/2))$. În ultimul caz q se înlocuiește cu $q' = (2\pi/a) - q$ și $\cos(aq'/4) = \sin(aq/4)$. Discutăm în continuare semnificația denumirii de ramură acustică și de ramură optică. Din relațiile (2.3) și (2.4) rezultă

$$\frac{u_n}{v_n} = \frac{A}{B} = \frac{\beta(1 + e^{-iqa})}{2\beta - m_1\omega^2} \quad (2.9)$$

Se observă că pentru $q = 0$, $\exp(-iqa) = \exp(0) = 1$ și pentru $q = \pi/a$, $\exp(-iqa) = -1$. Din (2.9) se observă că în ambele cazuri amplitudinile A și B și deplasările u_n și v_n pot fi considerate reale. Să considerăm cazul undelor lungi ($q = 0$), $\lambda = 2\pi/q = \infty$. Se obține din (2.9)

$$\left(\frac{u_n}{v_n}\right)_{ac} = 1; \quad \left(\frac{u_n}{v_n}\right)_{op} = -\frac{m_2}{m_1}$$

Prin urmare, la lungimi de undă foarte mari, $\omega_{ac}(0) = 0$, pe ramura acustică a oscilațiilor atomii oscilează în fază. O situație analoagă are loc la propagarea undelor elastice. De aceea această ramură de oscilație a fost numită ramură acustică. Pe ramura optică cei doi atomi ai celulei elementare se deplasează în direcții opuse, oscilează în opoziție de fază astfel încât centrul de masă al fiecărei perechi de atomi rămâne fix. Dacă celula unitate este alcătuită din ioni de semne diferite atunci oscilațiile lor în opoziție de fază au ca rezultat apariția unui moment electric dipolar care poate interacționa cu radiația electromagnetică de lungime de undă corespunzătoare. De aceea această ramură de oscilație a fost numită ramură optică. În Fig. 5.7 sunt reprezentate deplasările particulelor în rețeaua unidimensională complexă pentru modurile de oscilație optic și acustic.

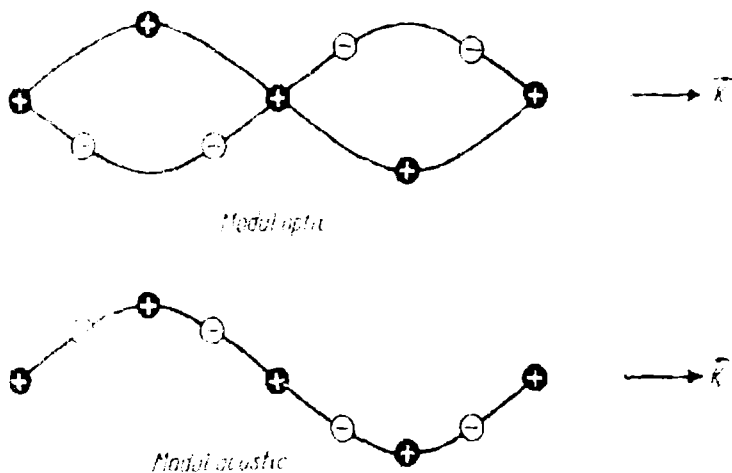


Fig. 5.7

Este vorba de modurile de oscilații transversale. Fig. 5.6a arată că există o bandă de frecvențe interzisă la $q_{\max} = \pm \pi/a$ în prima zonă Brillouin. Aceasta este o trăsătură caracteristică a undelor elastice în rețelele biatomice.

5.3. Coordonatele normale ale unui sistem mecanic

Considerăm un sistem mecanic alcătuit din două particule de mase, m , egale care se pot deplasa în jurul pozițiilor lor de echilibru cu elongațiile u_1 și u_2 de-a lungul axei x . Considerăm că asupra primei particule acționează forța de atracție $-\beta u_1$ spre centrul său de echilibru iar asupra particulei 2 acționează forța de atracție $-\beta u_2$ spre centrul său de echilibru. În plus cele două particule interacționează între ele cu forța cuasielastică $\pm \gamma (u_1 - u_2)$. Ecuațiile de mișcare ale sistemului sunt

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_1}{dt^2} &= -\beta u_1 - \gamma(u_1 - u_2) \\ m \frac{d^2 u_2}{dt^2} &= -\beta u_2 - \gamma(u_2 - u_1) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Acest sistem de ecuații diferențiale poate avea soluțiile

$$u_1 = A e^{i\omega x} ; \quad u_2 = B e^{i\omega x} \quad (3.2)$$

Substituind aceste soluții în sistemul de ecuații se obține

$$\begin{aligned} (\omega_a^2 - \omega^2)A - \omega_b^2 B &= 0 \\ -\omega_a^2 A + (\omega_b^2 - \omega^2)B &= 0 \end{aligned} \quad (3.3)$$

unde $m\omega_a^2 = \beta + \gamma$ și $m\omega_b^2 = \gamma$. Din acest sistem se poate determina numai raportul A/B

$$\frac{A}{B} = \frac{\omega_b^2}{\omega_a^2 - \omega^2} = \frac{\omega_a^2 - \omega^2}{\omega_b^2} \quad (3.4)$$

Sistemul de ecuații liniare neomogene (3.3) are soluții diferite de zero numai dacă determinantul său este egal cu zero

$$\begin{vmatrix} (\omega_a^2 - \omega^2) & -\omega_b^2 \\ -\omega_a^2 & \omega_b^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Rezolvând ecuația quadratică în ω^2 se obțin două rădăcini

$$\omega_1^2 = \omega_a^2 + \omega_b^2 = \frac{\beta + 2\gamma}{m}; \quad \omega_2^2 = \omega_a^2 - \omega_b^2 = \frac{\beta}{m} \quad (3.5)$$

Înlocuind în (3.4) rezultă

$$\left(\frac{A}{B} \right)_{\omega=\omega_1} = -1, \text{ adică } A^{(1)} = -B^{(1)} \equiv c_1$$

$$\left(\frac{A}{B} \right)_{\omega=\omega_2} = 1, \text{ adică } A^{(2)} = B^{(2)} \equiv c_2$$

Pe baza acestor rezultate și din linearitatea sistemului (3.3) rezultă soluțiile generale ale acestui sistem

$$\begin{aligned} u_1 &= c_1 e^{i\omega_1 t} + c_2 e^{i\omega_2 t} \\ u_2 &= -c_1 e^{i\omega_1 t} + c_2 e^{i\omega_2 t} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Se observă că coordonatele u_1 și u_2 conțin o sumă de doi termeni, fiecare termen variind armonic în timp cu frecvența sa proprie. Dar u_1 și u_2 nu variază armonic în timp. De aceea ne punem să alegem în locul lui u_1 și u_2 acele coordonate (normale), care să varieze armonic în timp. Se observă că

$$(u_1 + u_2) \propto e^{i\omega_2 t}; \quad (u_1 - u_2) \propto e^{i\omega_1 t}$$

Definim coordonatele astfel

$$q_1 = \frac{u_1 - u_2}{\sqrt{2}}; \quad q_2 = \frac{u_1 + u_2}{\sqrt{2}} \quad (3.7)$$

Factorul $\sqrt{2}$ a fost ales pentru conveniență. Din (3.7) se obține

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2); \quad u_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_2 - q_1) \quad (3.8)$$

q_1 și q_2 se numesc coordonate normale iar $\dot{q}_1 \equiv dq_1/dt$, $\dot{q}_2 \equiv dq_2/dt$ se numesc viteze generalizate. Energia cinetică se scrie

$$E_c = \frac{m}{2}(\dot{u}_1^2 + \dot{u}_2^2) = \frac{m}{2}(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) \quad (3.9)$$

Energia potențială este dată de expresia

$$U = \frac{1}{2} \{ \beta(u_1^2 + u_2^2) + \gamma(u_1 - u_2)^2 \} = \frac{1}{2} \{ (\beta + \gamma)(u_1^2 + u_2^2) - 2\gamma u_1 u_2 \} = \frac{m}{2} (\omega_1^2 q_1^2 + \omega_2^2 q_2^2) \quad (3.10)$$

Funcția lui Lagrange

$$L = E_c - U = \frac{m}{2}(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) - \frac{m}{2}(\omega_1^2 q_1^2 + \omega_2^2 q_2^2) \quad (3.11)$$

În ecuația lui Lagrange de ordinal doi

$$\frac{d}{dt} \frac{dL}{dq_i} - \frac{dL}{dq_i} = 0 \quad (3.12)$$

substituim

$$\frac{d}{dt} \frac{dL}{dq_i} = m\ddot{q}_i; \quad \frac{dL}{dq_i} = -m\omega_i q_i$$

și obținem

$$\ddot{q}_i + \omega_i^2 q_i = 0; \quad i = 1, 2 \quad (3.13)$$

Se observă că $q_i \sim \exp(i\omega_i t)$, în concordanță cu cele stabilite mai înainte. Prin urmare deoarece U și deci L exprimați în variabilele u_i conțin termenul mixt $-2\gamma u_1 u_2$, variabilele u_1 și u_2 în ecuația de mișcare (3.1) nu pot fi separate și din acest motiv dependența de timp a fiecărei coordonate u_i nu este armonică ci mai complexă. Această problemă se rezolvă deci prin introducerea coordonatelor normale. Introducem impulsul generalizat corespunzător coordonatelor normale q_i

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = m\dot{q}_i$$

Hamiltonianul sistemului este

$$H = E_c + U = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2m}(\omega_1^2 q_1^2 + \omega_2^2 q_2^2) \quad (3.14)$$

El conține numai pătratele variabilelor canonice p și q . Problema determinării coordonatelor normale ale unui sistem constă în reducerea Hamiltonianului la o sumă de pătrate ale lui q și p .

5.4. Coordonatele normale pentru rețeaua unidimensională simplă

Energia cinetică a rețelei unidimensionale simple de N atomi este

$$E_c = \frac{m}{2} \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2 \quad (4.1)$$

iar energia potențială este

$$U = \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - u_{n-1})^2 \quad (4.2)$$

Se observă că

$$F_n = -\frac{\partial U}{\partial u_n} = -\beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$$

reprezintă forța rezultantă care acționează asupra atomului n (paragraful 5.1). Scriem deplasarea reală a atomilor rețelei sub forma

$$u_n = A_q e^{i(qan - \omega_q t)} + A_q^* e^{-i(qan - \omega_q t)} = 2|A_q| \cos(qan - \omega_q t + \phi_q)$$

unde

$$A_q = |A_q| e^{i\phi_q}$$

O mișcare arbitrară a atomilor poate fi reprezentată ca o suprapunere (sumă) a diverselor unde de acest tip. Astfel

$$u_n = \sum_q \left[A_q e^{i(qan - \omega_q t)} + A_q^* e^{-i(qan - \omega_q t)} \right]$$

Facem substituția

$$a_q \equiv \sqrt{N} A_q e^{-i\omega_q t}$$

și obținem

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \left(a_q e^{iqan} + a_q^* e^{-iqan} \right) \quad (4.3)$$

Având în vedere că

$$\dot{a}_q = -i\omega_q a_q ; \quad \dot{a}_q^* = i\omega_q a_q^*$$

ecuația (4.1) devine

$$\begin{aligned} E_c = & \frac{m}{2} \sum_{n=1}^N \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \left\{ \dot{a}_q e^{iqan} + \dot{a}_q^* e^{-iqan} \right\} \times \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q'} \left\{ \dot{a}_{q'} e^{iq'an} + \dot{a}_{q'}^* e^{-iq'an} \right\} = \\ & - \frac{m}{2N} \sum_{qq'} \sum_{n=1}^N \omega_q \omega_{q'} \left\{ a_q a_{q'} e^{i(q+q')an} - a_q \dot{a}_{q'}^* e^{i(q-q')an} - \dot{a}_q^* a_{q'} e^{-(q-q')an} + \right. \\ & \left. \dot{a}_q^* \dot{a}_{q'} e^{-i(q+q')an} \right\} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Luând în considerare că

$$\sum_{n=1}^N e^{iqan} = \sum_{n=1}^N e^{i \frac{2\pi}{N} g n} = \begin{cases} 0, & \text{pentru } q \neq 0 \text{ (sau } g \neq 0) \\ N, & \text{pentru } q = 0 \text{ (sau } \frac{2\pi}{a} \times \text{numar intreg)} \end{cases} \quad (4.5)$$

rezultă

$$\sum_{n=1}^N e^{i(q+q')an} = \begin{cases} 0, & \text{pentru } q + q' \neq 0 \\ N, & \text{pentru } q + q' = 0 \end{cases}$$

În mod similar se calculează și celelalte sume, astfel că

$$E_c = \frac{m}{2} \sum_q \omega_q^2 (2a_q \dot{a}_q - a_q a_{-q} - \dot{a}_q \dot{a}_{-q}) \quad (4.6)$$

S-a ținut seama că $\omega_q = \omega_{-q}$, așa cum rezultă din ecuația (1.3). Exprimăm energia potențială în funcție de a_q și $\dot{a}_q$

$$\begin{aligned} U &= \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - u_{n-1})(u_n - u_{n-1}) = \frac{\beta}{2N} \sum_{qq'} \sum_{n=1}^N \{a_q e^{iqan} + \dot{a}_q e^{-iqan} - a_q e^{-iqa} e^{iqan} - \\ &\dot{a}_q e^{iqa} e^{-iqan}\} \times \{a_{q'} e^{iq'an} + \dot{a}_{q'} e^{-iq'an} - a_{q'} e^{-iq'a} e^{iq'an} - \dot{a}_{q'} e^{iq'a} e^{-iq'an}\} = \\ &\frac{\beta}{2N} \sum_{qq'} \sum_{n=1}^N \{a_q a_{q'} [1 + e^{-i(q'-q)a} - e^{-iqa} - e^{-iq'a}] e^{i(q+q')an} + a_q \dot{a}_{q'} [1 + e^{i(q'-q)a} - e^{-iq'a} - \\ &e^{-iqa}] e^{i(q-q')an} + \dot{a}_q a_{q'} [1 + e^{i(q-q')a} - e^{-iq'a} - e^{-iqa}] e^{i(q'-q)an} + \\ &\dot{a}_q \dot{a}_{q'} [1 + e^{i(q+q')a} - e^{-iqa} - e^{-iq'a}] e^{-i(q+q')an}\} \end{aligned}$$

Având în vedere suma (4.5), sumele pe n vor da valoarea N pentru $q' = -q$ sau $q^* = q$, astfel că toate parantezele de mai sus au valoarea

$$2 - e^{-iqa} - e^{iqa} = 2(1 - \cos qa) = 4 \sin^2 \left(\frac{aq}{2} \right) = \frac{m\omega_q^2}{\beta}$$

unde am ținut cont de relația (1.3). Prin urmare

$$U = \frac{m}{2} \sum_q (2a_q \dot{a}_q + a_q a_{-q} + \dot{a}_q \dot{a}_{-q}) \omega_q^2 \quad (4.7)$$

Energia totală este dată de expresia

$$E = E_c + U = 2m \sum_q a_q \dot{a}_q \omega_q^2 \quad (4.8)$$

Definim coordonatele normale x_q și impulsurile conjugate p_q

$$\begin{aligned} x_q &= a_q + \dot{a}_q = 2 \operatorname{Re}\{a_q\} \\ p_q &= \frac{m\omega_q}{i} (a_q - \dot{a}_q) = \frac{m\omega_q}{i} 2 \operatorname{Im}\{a_q\} \end{aligned} \quad (4.9a)$$

$$\begin{aligned}
 a_q &= \frac{1}{2} \left(x_q + i \frac{p_q}{m\omega_q} \right) \\
 \dot{a}_q &= \frac{1}{2} \left(x_q - i \frac{p_q}{m\omega_q} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.9b}$$

și (4.8) devine

$$E = H(p, q) = \sum_q \left\{ \frac{1}{2m} p_q^2 + \frac{1}{2} m \omega_q^2 x_q^2 \right\} \tag{4.10}$$

Prin urmare am exprimat energia (Hamiltonianul) sistemului de atomi care reprezintă mișcarea unor oscilatori armonici cuplați cu ajutorul unor noi coordonate de poziție și de impuls, care variază armonic în timp și care au permis decuplarea termenilor cuplați din Hamiltonian. Noul Hamiltonian este o sumă de termeni independenți, fiecare descriind mișcarea unui oscilator armonic cu frecvența $\nu_q = \omega_q/2\pi$. Cum q ia N valori, avem N oscilatori independenți (numărul atomilor din cristal). Din formula (4.10) a Hamiltonianului rezultă că impulsurile p_q și coordonatele x_q depind de timp după o lege armonică. Conform ecuațiilor hamiltoniene de mișcare

$$\begin{aligned}
 \dot{p}_q &= -\frac{\partial H}{\partial x_q} = -m\omega_q^2 x_q \\
 \dot{x}_q &= \frac{\partial H}{\partial p_q} = \frac{1}{m} p_q
 \end{aligned}
 \tag{4.11}$$

Derivăm aceste ecuații încă odată în raport cu timpul

$$\begin{aligned}
 \ddot{p}_q + \omega_q^2 p_q &= 0 \\
 \ddot{x}_q + \omega_q^2 x_q &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

Ele au soluții de forma

$$\begin{aligned} p_q(t) &= p_q(0)e^{i\omega_q t} \\ x_q(t) &= x_q(0)e^{i\omega_q t} \end{aligned} \quad (4.13)$$

5.5. Oscilații localizate pe o impuritate

Să considerăm un lanț de atomi identici, de masă m , aflați la distanța a unul de altul. Luând în considerare interacțiunea numai între primii vecini, în aproximația liniară, ecuația deplasării u_n a atomului din poziția n este dată de ecuația (1.1) pe care o rescriem

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0 \quad (5.1)$$

Introducând soluția $u_n = u_0 \exp i(qna - \omega t)$ se obține

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \sin\left(\frac{qa}{2}\right); \quad v_g = \left|\frac{\partial \omega}{\partial q}\right| = \sqrt{\frac{\beta a^2}{m}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right); \quad v_s = v_g(q \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{\beta a^2}{m}} \quad (5.2)$$

unde $\nu = \omega/2\pi$ este frecvența oscilațiilor, v_g este viteza de grup iar v_s este viteza sunetului. Să considerăm acum că în mijlocul lanțului de atomi amplasăm un atom de impuritate, de masă $m_0 < m$, așa cum se reprezintă pe Fig. 5.8b.

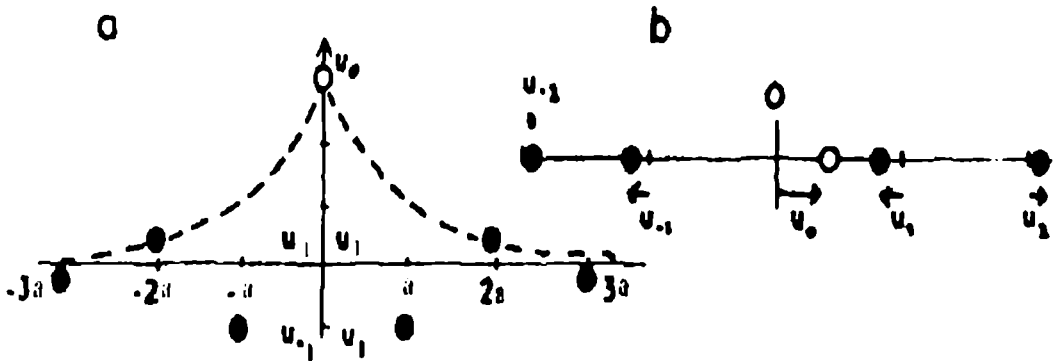


Fig. 5.8

Notăm deplasarea atomului de impuritate cu u_0 și aceasta este dată de ecuația

$$m_o \frac{d^2 u_o}{dt^2} + \beta(2u_o - u_{-1} - u_1) = 0 \quad (5.3)$$

unde am considerat că între atomul de impuritate și atomii vecini există aceeași constantă elastică, β . Atomul de impuritate, fiind mai ușor, are frecvență mai mare decât atomii ceilalți și antrenează în mișcare atomii vecini. Căutăm în acest caz pentru ecuațiile (5.1) și (5.3) o soluție cu atenuare, de forma

$$u_n = u_o e^{-\alpha|x|} e^{i(qx - \omega't)}$$

Pentru $x = na$ și $q = \pi/a$ (la marginea primei zone Brillouin), această soluție se scrie

$$u_n = u_o (-1)^n \exp(-\alpha|n|a) \exp(-i\omega't) \quad (5.4)$$

Introducând această soluție în ec. (5.1) se obține

$$\omega'^2 = \frac{\beta}{m} (2 + e^{-\alpha a} + e^{\alpha a}) \quad (5.5)$$

Introducând (5.4) în (5.3) se obține

$$\omega'^2 = \frac{\beta}{m} (2 + 2e^{-\alpha a}) \quad (5.6)$$

Egalând (5.5) cu (5.6) obținem ecuația în $y \equiv \exp(\alpha a)$ din care determinăm valoarea lui y pentru care cele două soluții sunt compatibile. Această ecuație este

$$\frac{y^2}{2m} - \left[\frac{1}{m_o} - \frac{1}{m} \right] y + \frac{1}{2m} - \frac{1}{m_o} = 0 \quad (5.7)$$

O soluție este $\exp(\alpha a) = -1$, care nu convine fizic. Singura soluție acceptabilă este

$$e^{\alpha a} = \frac{2m - m_o}{m}$$

care introdusă într-una din ecuațiile (5.5) sau (5.6) dă

$$\omega'^2 = \frac{4\beta}{m_o} \frac{m}{2m - m_o} \quad (5.8)$$

Pentru $m_o = m$ se obține $\exp(\alpha a) = 1$, $\alpha = 0$, $\omega' = \omega = (4\beta/m)^{1/2}$, $u = u_o(-1)^n \exp(-i\omega t)$. Se observă din relațiile de mai sus că atât $\exp(\alpha a)$ cât și ω'^2 sunt mărimi pozitive dacă $m_o < 2m$. Pe de altă parte, există amortizare dacă $\alpha > 0$, adică $\exp(\alpha a) > 1$ ceea ce se obține pentru $m_o < m$. În acest caz, $m_o < m$, raportul ω'/ω devine mare și vibrațiile atomului de impuritate sunt cu atât mai localizate cu cât m_o este mai mic față de m . Elongațiile corespunzătoare ale atomilor sunt reprezentate în Fig. 5.8a.

5.6. Oscilațiile acustice la suprafață

Considerăm un lanț semiinfinit de atomi, aflați la distanța a unul de altul, (Fig. 5.9), pe care-i numerotăm $0, 1, 2, \dots n$. Atomul de la suprafață ($n = 0$) are masa m' și constanta elastică dintre el și atomul vecin este β' . Toți ceilalți atomi au aceeași masă, m , și constanta elastică de interacție dintre ei, β . Ecuațiile de mișcare a atomului de la suprafață ($n = 0$), a atomului vecin cu el ($n = 1$) și, respectiv a atomului n sunt

$$\begin{aligned} m' \frac{d^2 u_o}{dt^2} + \beta'(u_o - u_1) &= 0 \\ m \frac{d^2 u_1}{dt^2} + \beta(u_1 - u_2) + \beta'(u_1 - u_o) &= 0 \\ m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) &= 0 \end{aligned} \quad (6.1)$$

Căutăm soluții de forma

$$u_o = A e^{-i\omega t} ; \quad u_n = B(-1)^n e^{-qna} e^{-i\omega t} \quad (6.2)$$

presupunând că excitația de la suprafață este o excitație localizată.

Introducând (6.2) în ultima ecuație (6.1) se obține

$$\omega^2 = \frac{\beta}{m} (2 + e^{qa} + e^{-qa}) \quad (6.3)$$

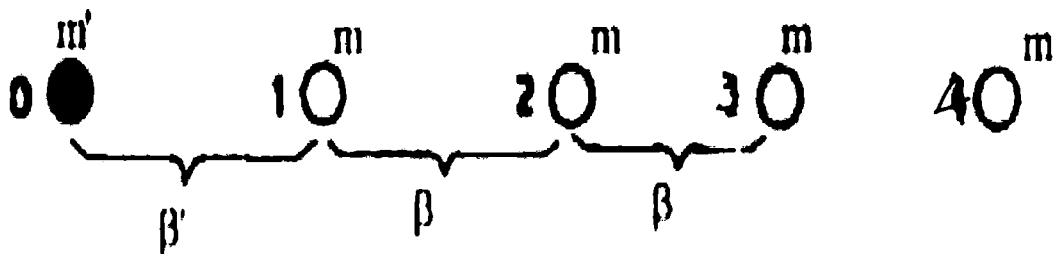


Fig. 5.9

Introducând (6.2) în primele două ecuații (6.1) se obține

$$\begin{aligned} (\beta' - m'\omega^2)A + \beta'e^{-qa}B &= 0 \\ \beta'A + e^{-qa}(\beta' + \beta - m\omega^2 + \beta e^{-qa})B &= 0 \end{aligned} \quad (6.4)$$

Acesta este un sistem de ecuații omogene, cu necunoscutele A și B , care admite o soluție nebanală numai dacă determinantul său este egal cu zero

$$\left[\beta' \frac{m'}{m} \beta (2 + e^{qa} + e^{-qa}) \right] [\beta' - \beta - \beta e^{qa}] - \beta'^2 = 0 \quad (6.5)$$

unde am ținut cont de (6.3). Notând $\exp(qa) = y$, ec. (6.5) se scrie

$$y^2 + [2 - (\beta' / \beta) - (m / m')(\beta' / \beta)]y + 1 - (\beta' / \beta) = 0 \quad (6.6)$$

Soluția (6.2) este o undă localizată la suprafață care trebuie să scadă cu distanța către interiorul șirului. Prin urmare soluția este acceptabilă fizic numai dacă $q > 0$, adică $y > 1$. Găsind pe y din (6.6) și punând condiția $y > 1$ rezultă

$$\frac{\beta'}{\beta} > \frac{4}{2 + (m / m')}, \text{ sau } \frac{m}{m'} > 4 \left(\frac{\beta}{\beta'} \right) - 2$$

Frecvența corespunzătoare este dată de (6.3)

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m} [ch(qa) + 1] \geq \omega_M^2$$

unde ω_M este pulsația maximă cu care poate oscila un lanț infinit și omogen: $\omega_M = (4\beta/m)^{1/2}$. Prin urmare, undele acustice la suprafață nu pot exista decât dacă au

frecvența superioară modurilor din volum ceea ce are loc dacă constanta elastică β' asociată atomului de la suprafață este mai mare decât constanta elastică β asociată atomilor din volum sau mai bine dacă masa atomului de la suprafață, m' , este mai mică decât masa atomului din volum.

5.7. Oscilațiile transversale ale unei rețele plane

Considerăm o rețea plană cu celula unitate de formă pătrată cu constanta rețelei a . Atomii sunt identici și masa unui atom este m , iar constanta elastică între primii vecini este egală cu β . Atomii se pot deplasa într-un plan perpendicular pe planul rețelei. Dacă luăm în considerare interacțiunea unui atom numai cu primii patru vecini atunci în aproximația liniară ecuația de mișcare a atomului din poziția (l, n) aflat la intersecția liniei l cu coloana n este

$$m \frac{d^2 u_{l,n}}{dt^2} + \beta(2u_{l,n} - u_{l-1,n} + u_{l+1,n}) + \beta(2u_{l,n} - u_{l,n-1} + u_{l,n+1}) = 0$$

Căutăm soluția sub forma unei unde progresive

$$u_{l,n} = A \exp[i(q_x x + q_y y - \omega t)] = A \exp[i(q_x l a + q_y n a - \omega t)] \quad (7.1)$$

Se obține

$$-m\omega^2 u_{l,n} = \beta[\exp(-iq_x a) + \exp(iq_x a) - 2]u_{l,n} + \beta[\exp(-iq_y a) + \exp(iq_y a) - 2]u_{l,n}$$

de unde rezultă relația de dispersie

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m} (2 - \cos q_x a - \cos q_y a) = \frac{4\beta}{m} \left[\sin^2 \left(\frac{q_x a}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{q_y a}{2} \right) \right] \quad (7.2)$$

De-a lungul axei $[10]$ $q_y = 0$ și

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \left(\frac{q_x a}{2} \right)$$

iar q_x ia valori în intervalul $-\pi/a \leq q_x \leq \pi/a$, așa cum rezultă din relația (1.4). Aceeași situație este valabilă și pentru q_y care ia de asemenea valori în intervalul

$-\pi/a \leq q_y \leq \pi/a$. Pe Fig. 5.10a este reprezentată prima zonă Brillouin a rețelei pătrate cu curbele de izofrecvență.

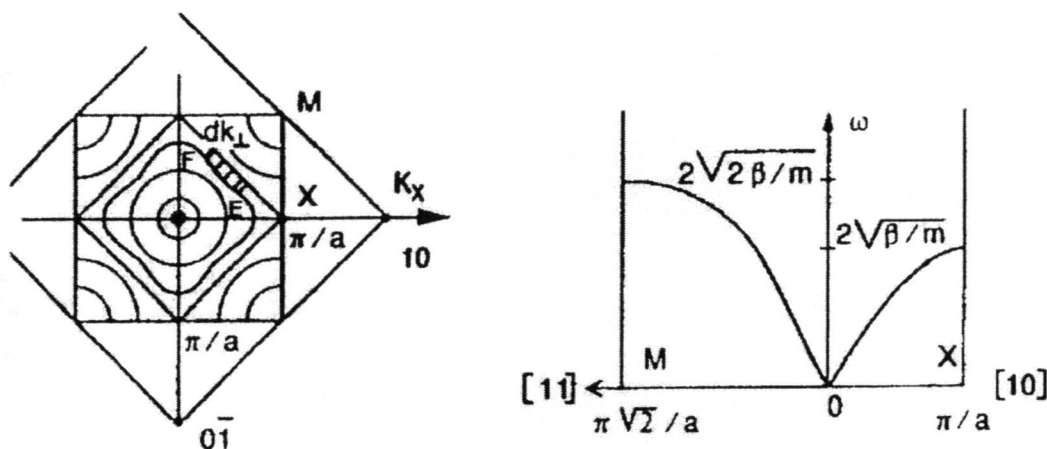


Fig. 5.10

Pe direcția [11], $q_x = q_y = |q|/\sqrt{2}$ și relația de dispersie devine

$$\omega^2 = \frac{8\beta}{m} \sin^2 \left(\frac{|q|a}{2\sqrt{2}} \right)$$

Frecvența maximă atinsă în această direcție este $v_M = (1/\pi)(2\beta/m)^{1/2}$ este de $\sqrt{2}$ ori mai mare decât frecvența maximă atinsă la marginea zonei Brillouin în direcția [10], modulul vectorului de undă fiind de asemenea de $\sqrt{2}$ ori mai mare $|q| = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2} = \pi\sqrt{2}/a$. Pentru lungimi de undă mari în comparație cu distanța interatomică ($qa \ll 1$) relația de dispersie se reduce la

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \left[\left(\frac{q_x a}{2} \right)^2 + \left(\frac{q_y a}{2} \right)^2 \right] = \frac{\beta}{m} q^2 a^2$$

și liniile de izofrecvență din jurul originii sunt aproape circulare (Fig. 5.10a).

Forma curbelor de izofrecvență se modifică cu depărtarea față de origine. Pe Fig. 5.10b este reprezentată curba de dispersie. Se observă că pentru aceeași valoare a pulsației, fie aceasta $2(\beta/m)^{1/2}$, modulul lui $\vec{q}$ este de $\sqrt{2}$ mai mic în

direcția [11] decât în direcția [10]. Liniile de izofrecvență sunt date de relația generală

$$\sin^2\left(\frac{q_x a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{q_y a}{2}\right) = \text{constant} \quad (7.3)$$

$$-\frac{\pi}{a} \leq q_x \leq \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leq q_y \leq \frac{\pi}{a}$$

și sunt reprezentate în Fig. 5.10a. Introducem condițiile de ciclicitate Born-Karman pentru undele (7.1); $u(x + L, y) = u(x, y)$ și $u(x, y + L) = u(x, y)$ unde cu L am notat latura rețelei planare pe care am presupus-o de formă pătrată. Introducând în (7.1) se obține: $\exp(iq_x L) = 1$ și respectiv $\exp(iq_y L) = 1$ de unde $q_x L = 2\pi g_1$, $q_y L = 2\pi g_2$ adică

$$q_x = \frac{2\pi}{L} g_1; \quad q_y = \frac{2\pi}{L} g_2 \quad (7.4)$$

unde g_1, g_2 sunt numere întregi sau zero. Care, având în vedere ultima relație (7.3) satisfac relațiile

$$-\frac{L}{2a} \leq g_1, g_2 \leq \frac{L}{2a} \quad (7.5)$$

Fiecare mod de vibrație este simbolizat în prima zonă Brillouin de către un punct de abscisă $2\pi g_1/L$ și de ordonată $2\pi g_2/L$. Notăm cu $g(q)$ densitatea de moduri de vibrație din spațiul q . Numărul de puncte reprezentative (de moduri) cuprinse în coroana circulară dintre cercul de rază q și cercul de rază $q + dq$ (Fig. 5.11) este $g(q) dq$, care este dată de expresia

$$G(q) dq = \frac{\text{aria suprafeței circulare}}{\text{aria suprafeței ocupate de un nod}} = \frac{2\pi q dq}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2}$$

în cazul $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$. Rezultă în acest caz pentru densitatea de stări $g(q) = G(q)/L^2$ expresia

$$g(q) = \frac{1}{L^2} \cdot \frac{L^2}{2\pi} q = \frac{q}{2\pi} \quad (7.6)$$

Pentru intervalul $\pi/a < q \leq \pi\sqrt{2}/a$ se obține

$$g(q) = \frac{1}{\pi^2} q \arccos \left(\frac{2\pi [q^2 - (\pi^2 / a^2)]^{1/2}}{aq^2} \right) \quad (7.7)$$

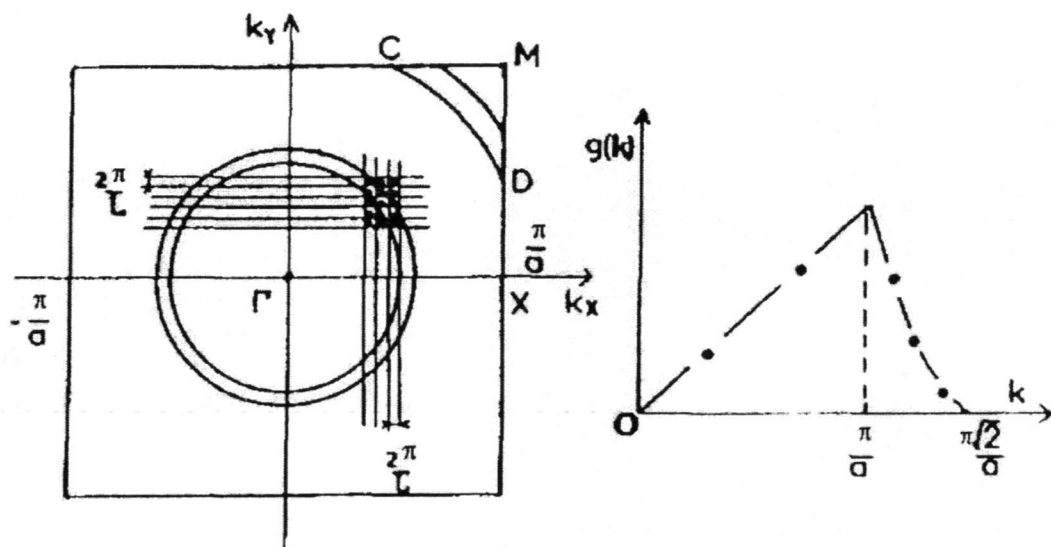


Fig. 5.11

Unde am scris că lungimea arcului CD este

$$CD = q \arccos \left[\frac{2\pi}{aq^2} \left(q^2 - \frac{\pi^2}{a^2} \right)^{1/2} \right]$$

La lungimi de undă mari curbele de izofrecvență sunt circulare și relația de dispersie se reduce la

$$= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\beta a^2}{m} \right)^{1/2} q$$

și

$$g(\nu)d\nu = g(q)dq = \frac{1}{2\pi} q dq \quad (7.8)$$

$$g(\nu) = \frac{2\pi\nu}{(\beta a^2 / m)}$$

Pe Fig. 5.11b este reprezentată funcția $g(q)$ în funcție de q . Diferențiind relația de dispersie (7.2) obținem componentele vitezei de grup $\vec{v}_g$

$$\vec{v}_g = \nabla_q \omega = \begin{cases} \frac{\partial \omega}{\partial q_x} = (\beta a / m \omega) \sin(q_x a) \\ \frac{\partial \omega}{\partial q_y} = (\beta a / m \omega) \sin(q_y a) \end{cases} \quad (7.9)$$

Pentru a găsi expresia generală a densității de moduri de vibrație $g(\nu)$ în cazul bidimensional (rețeaua planară) trebuie să evaluăm în prealabil numărul de moduri conținut în elemental de arie

$$dS = dl \cdot dq_{\perp} = \frac{dl \cdot d\omega}{|\nabla_q \omega|} = \frac{dl \cdot d\omega}{|v_g|}$$

unde am folosit relația

$$d\omega = |\nabla_q \omega| dq_{\perp}$$

unde dl este un element de lungime de arc de pe curba de izofrecvență ν (Fig. 5.10a) iar $dq_{\perp}$ este distanța dintre două curbe. Împărțind elemental de arie la aria unui mod, care este $(2\pi/L)^2$, și integrând pe lungimea întregii curbe de izofrecvență avem

$$G(\omega)d\omega = \frac{1}{(2\pi/L)^2} \oint dl \cdot dq_{\perp} = \frac{L^2}{4\pi^2} \oint \frac{dl}{|v_g|} d\omega$$

de unde

$$G(\omega) = \frac{L^2}{4\pi^2} \oint \frac{dl}{|v_g|} \quad (7.10)$$

unde integrala se efectuează pe lungimea curbei de frecvență constantă. Dacă relația de dispersie este izotropă liniile de izofrecvență sunt cercuri, v_g nu mai depinde de q și iese de sub semnul integrală astfel că integrala (7.10) devine $l(\omega)/v_g$, unde $l(\omega) = 2\pi q$ este lungimea circumferinței de frecvență constantă. La lungimi de undă mari este îndeplinită condiția de izotropie deoarece

$$\omega = \left(\frac{\beta a^2}{m} \right)^{1/2} q$$

și se obține din (7.10) expresia (7.8). Menționăm că frecvența $\nu = \omega/2\pi$ este o mărime pozitivă astfel că în expresiile date $q \equiv |\vec{q}|$. Exprimând relația generală (7.10) în coordonate rectangulare se obține

$$G(\omega) = \frac{L^2}{4\pi^2} \int \frac{\sqrt{(dq_x)^2 + (dq_y)^2}}{\left[\left(\frac{\partial \omega}{\partial q_x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial q_y} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (7.11)$$

Integrala se efectuează pe o curbă de $\omega = \text{constant}$. Prin urmare $d\omega = 0$ și având în vedere (7.2), (7.3) se obține $\sin(q_x a) dq_x + \sin(q_y a) dq_y = 0$ și ținând cont și de (7.9), relația (7.11) devine

$$G(\omega) = \frac{L^2 m \omega}{\beta a} \oint \frac{dq_x}{\sin(q_y a)}$$

Rețeaua bidimensională cu bază

Considerăm o rețea planară cu bază, cu celula unitate de formă pătrată cu constanta rețelei $2a$ și baza formată din 3 atomi: un atom de cupru situat în poziția $(0, 0)$ și doi atomi de oxigen situați în pozițiile $(0, 1/2)$ și, respectiv, $(1/2, 0)$ așa cum se reprezintă pe Fig. 5.12a. Aceasta este rețeaua planară CuO_2 .

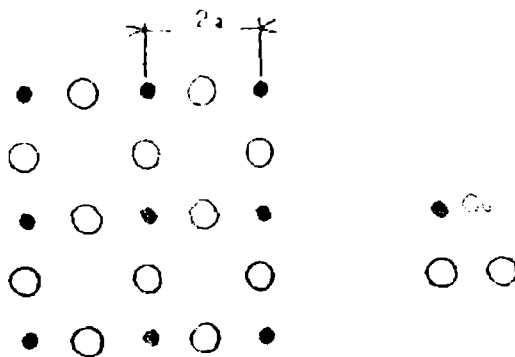


Fig. 5.12a

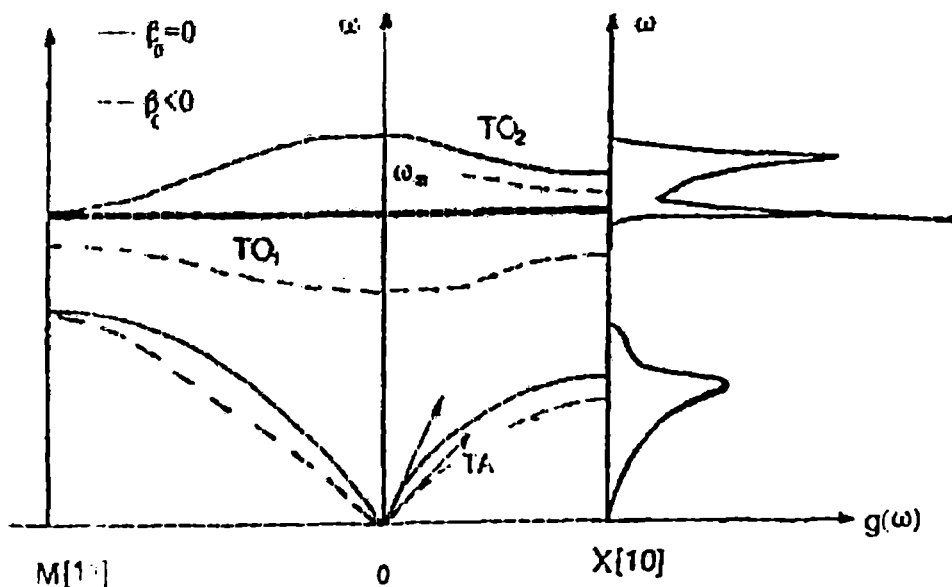


Fig. 5.12b

Considerăm că atomul de Cu are masa m_1 și este situat față de origine în pozițiile $2la$ pe direcția x și $2na$ pe direcția y . Atomul de oxigen are masa m_2 . Cei doi atomi de oxigen din bază sunt situați față de origine în pozițiile $(2l + 1)a$, $2na$

și respectiv $2la$, $(2n + 1)a$. Ecuațiile de mișcare ale celor trei atomi carea formează baza sunt următoarele

$$m_1 \ddot{u}_{2l,2n} = \beta(u_{2l+1,2n} + u_{2l-1,2n} + 2u_{2l,2n}) + \beta(u_{2l,2n+1} + u_{2l,2n-1} - 2u_{2l}u_{2n})$$

$$m_2 \ddot{u}_{2l+1,2n} = \beta(u_{2l,2n} + u_{2l+2,2n} - 2u_{2l+1,2n})$$

$$m_2 \ddot{u}_{2l,2n+1} = \beta(u_{2l,2n} + u_{2l,2n+2} - 2u_{2l,2n+1})$$

unde am luat în considerare numai interacțiunea între primii vecini și numai mișcarea atomilor perpendiculară pe planul rețelei. Căutăm soluții de forma

$$u_{2l,2n} = A \exp[i(2lq_x a + 2nq_y a - \omega t)]$$

$$u_{2l+1,2n} = B \exp[i((2l+1)q_x a + 2nq_y a - \omega t)]$$

$$u_{2l,2n+1} = C \exp[i(2lq_x a + (2n+1)q_y a - \omega t)]$$

Introducând aceste soluții în sistemul de ecuații de mai sus se obține un sistem de ecuații omogene cu necunoscutele A, B, C care are soluții diferite de zero dacă determinantul sistemului este egal cu zero

$$\begin{vmatrix} m_1 \omega^2 - 4\beta & 2\beta \cos q_x a & 2\beta \cos q_y a \\ 2\beta \cos q_x a & m_2 \omega^2 - 2\beta & 0 \\ 2\beta \cos q_y a & 0 & m_2 \omega^2 - 2\beta \end{vmatrix} = 0$$

care devine

$$\left(\omega^2 - \omega_2^2 \right) \left[\omega^4 - (\omega_2^2 - \omega_1^2) \omega^2 + \frac{\omega_1^2 \omega_2^2}{2} (\sin^2 q_x a + \sin^2 q_y a) \right] = 0 \quad (7.12)$$

$$\omega_1^2 = \frac{4\beta}{m_1}; \quad \omega_2^2 = \frac{2\beta}{m_2}$$

În centrul zonei Brillouin, $q_x = q_y = 0$ se obține

$$\omega' = 0(TA); \quad \omega'' = \omega_2(TO_1); \quad \omega''' = (\omega_1^2 + \omega_2^2)^{1/2}(TO_2)$$

La $q_x = q_y = \pi/2a$, punctul M al zonei Brillouin (Fig. 5.12b)

$$\omega' = \omega_1 \text{ (TA)}; \quad \omega'' = \omega''' = \omega_1 \text{ (TO}_1 \text{ si TO}_2 \text{)}$$

În punctul X: $q_x = \pi/2a$, $q_y = 0$,

$$\omega' = \omega_2; \quad 2(\omega'')^2, 2(\omega''')^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{\omega_1^4 + \omega_2^4}$$

Există deci o ramură acustică transversală și două ramuri optice transversale. Ramura TO_1 corespunde vibrației celor doi atomi de oxigen (din bază) în opoziție de fază ($B = -C$ și $A = 0$). Dacă luăm în considerare interacția dintre atomii de oxigen, vecini de ordinul al doilea, care sunt în număr de patru, și notăm constanta forței elastice cu β_o , care este negativă, iar $\omega_r^2 = -4\beta_o / m_2$, atunci se modifică următorii doi coeficienți din determinantul de mai sus și devin

$$D_{22} = m_2 \omega^2 - 2\beta - 4\beta_o; \quad D_{23} = 4\beta_o \cos q_x a \cos q_y a$$

Intervenția lui β_o modifică ramura TO_1 , care conține numai atomi de oxigen; pulsațiile caracteristice se modifică și devin $\omega^2 = (\omega_2^2 - 2\omega_r^2)$ la $q_x = q_y = 0$ precum și $\omega^2 = (\omega_2^2 - \omega_r^2)$ la $q_x = q_y = \pi/2a$. Celelalte ramuri nu sunt afectate în centrul zonei Brillouin deoarece atomii de oxigen vibrează în fază.

5.8. Oscilațiile rețelei tridimensionale

Să considerăm o rețea cristalină tridimensională cu bază, care conține s atomi, pe care-i considerăm diferiți între ei, pe celula unitate, caracterizați prin masa m_k ($k = 1, 2 \dots s$). Fie un volum V din cristal de formă paralelipipedică construit cu vectorii $N_i \vec{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) unde $\vec{a}_i$ sunt vectorii fundamentali ai rețelei directe iar N_i este un număr întreg de valoare mare. Dacă notăm cu $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ volumul celulei unitate atunci $V = N_1 N_2 N_3 \Omega$ unde $N = N_1 N_2 N_3$ este numărul total de celule unitate din cristal. Vectorul de poziție al atomului k din celula unitate n se scrie

$$\vec{r}_n^k = \vec{a}_n + \vec{r}_k$$

unde $\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ este un vector al rețelei directe iar $\vec{r}_k$ este vectorul de poziție al atomului k în celula n . Deplasarea față de poziția de echilibru a atomului k în celula elementară va fi un vector $\vec{u}_n^k$ care are proiecțiile pe axele ortogonale $u_n^k \alpha$ ($\alpha = x, y, z$). Energia cinetică a mișcării atomilor este

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{n,k} m_k (\dot{u}_n^k)^2 = \frac{1}{2} \sum_{n,k,\alpha} m_k (\dot{u}_{n\alpha}^k)^2 \quad (8.1)$$

unde punctual de deasupra lui u însemnează derivata sa în raport cu timpul. Energia potențială U este de asemenea funcție de cele $3Ns$ deplasări u_n^k . Ea are un minim la $u_n^k = 0$, adică $(\partial U / \partial u_{n\alpha}^k)_0 = 0$. Dezvoltarea în serie în funcție de deplasări a energiei potențiale U începe deci cu termenul pătratic

$$U = \frac{1}{2} \sum_{nn'kk'\alpha\beta} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} u_{n\alpha}^k u_{n'\beta}^{k'} + \frac{1}{6} \sum_{nn'n''kk'k''\alpha\beta\gamma} U_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ n & n' & n'' \end{pmatrix} u_{n\alpha}^k u_{n'\beta}^{k'} u_{n''\gamma}^{k''} + \dots \quad (8.2)$$

unde

$$U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\alpha}^k \partial u_{n'\beta}^{k'}} \right)_{00} ; \quad U_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ n & n' & n'' \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial^3 U}{\partial u_{n\alpha}^k \partial u_{n'\beta}^{k'} \partial u_{n''\gamma}^{k''}} \right) \quad (8.2a)$$

Ecuatiile clasice de mișcare ale atomilor în aproximația armonică sunt de forma

$$m_k \frac{d^2 u_{n\alpha}^k}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha}^k} = - \sum_{n'k'\beta} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} u_{n'\beta}^{k'} \quad (8.3)$$

$$n=1,2,3,\dots,N ; \quad k=1,2,\dots,s ; \quad \alpha = x,y,z.$$

Acesta este un sistem de $3sN$ ecuații diferențiale cu $3sN$ funcții $u_n^k(t)$ necunoscute. Soluțiile interesante din punct de vedere fizic ale acestor ecuații sunt cele de tip oscilatoriu în timp, sub forma unor unde plane care se propagă în cristal. Se consideră oscilațiile rețelei în care toți atomii constituienți oscilează cu aceeași frecvență. Astfel de oscilații se numesc oscilații normale. Căutăm o soluție a sistemului (8.3) de forma uzuală

$$\tilde{u}_{n\alpha}^k = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_\alpha^k(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{a}_n - \omega t)} \quad (8.4)$$

unde $A_\alpha^k / \sqrt{m_k}$ sunt proiecțiile amplitudinii complexe $\bar{A}^k / \sqrt{m_k}$ care este diferită pentru atomi diferiți. $\tilde{u}_{na}^k$ este o mărime complexă și deci $u_{na}^k = \text{Re}(\tilde{u}_{na}^k)$. Substituind (8.4) în (8.3) se obține sistemul de ecuații liniare și omogene cu 3s necunoscute

$$\omega^2 A_\alpha^k = \sum_{k'\beta} S_{\alpha\beta}^{kk'} A_\beta^{k'} \quad (8.5)$$

unde s-a notat

$$S_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) = \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} e^{i\bar{q}(\bar{a}_{n'} - \bar{a}_n)} \quad (8.6)$$

Aceasta este o matrice de rangul 3s în care indicele dublu $\begin{pmatrix} k \\ \alpha \end{pmatrix}$ este pe linii iar indicele dublu $\begin{pmatrix} k' \\ \beta \end{pmatrix}$ este pe coloane. Deci am redus sistemul de 3sN ecuații la un sistem de 3s ecuații cu necunoscutele A_α^k mărimi complexe. Sistemul (8.5) se mai poate scrie

$$\sum_{k\beta} [S_{\alpha\beta}^{kk'} - \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}] A_\beta^{k'} = 0 \quad (8.7)$$

unde simbolurile $\delta_{kk'}$ și $\delta_{\alpha\beta}$ sunt diferite de zero și egale cu unitatea numai dacă $k = k'$ și $\alpha = \beta$. Acest sistem admite o soluție diferită de zero numai dacă determinantul sistemului este egal cu zero

$$\det |S_{\alpha\beta}^{kk'} - \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad (8.8)$$

Aceasta este ecuația caracteristică a (sau seculară) de gradul 3s în ω^2 și poate fi scrisă explicit sub forma

$$\begin{vmatrix} S_{xx}^{11} - \omega^2 & S_{xy}^{11} & S_{xz}^{11} & S_{xx}^{12} \dots S_{xx}^{1s} \\ S_{yx}^{11} & S_{yy}^{11} - \omega^2 & S_{yz}^{11} & S_{yx}^{12} \dots S_{yx}^{1s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{zx}^{s1} & S_{zy}^{s1} & S_{zz}^{s1} & S_{zx}^{s2} \dots S_{zz}^{ss} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (8.9)$$

Se poate demonstra ușor că coeficienții dezvoltării energiei potențiale (8.2a) satisfac relațiile

$$U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} = U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k' & k \\ n' & n \end{pmatrix} \quad (8.10)$$

$$U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} = U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n - n' \end{pmatrix} \quad (8.11)$$

$$\sum_{k'n'} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} = 0 \quad (8.12)$$

Din relațiile (8.6) și (8.10) rezultă

$$S_{\alpha\beta}^{kk'} = S_{\beta\alpha}^{k'k*} \quad (8.13)$$

unde asteriskul însemnează complexul conjugat. Matricea coeficienților $S_{\alpha\beta}^{k k'}$, care are proprietatea (8.13) este hermitică și prin urmare valorile proprii ω^2 obținute din (8.9) sunt reale. Ele sunt și pozitive deoarece altfel ar apărea în expresia (8.4) un factor $\exp(+\sigma t)$ (unde $\omega^2 = -\sigma^2$), care ar duce la distrugerea rețelei deoarece ar avea o valoare infinită în timp. Ecuația (8.9) de gradul $3s$ în ω^2 are $3s$ rădăcini diferite reale $\omega_j(\vec{q})$, $k = 1, 2, 3 \dots s$, care corespund la $3s$ ramuri diferite de vibrație. Substituind cele $3s$ rădăcini ω_k în (8.7) se obțin $3s$ soluții diferite pentru A_α^k . Deoarece frecvențele oscilațiilor sunt mărimi reale și pozitive rezultă proprietatea

$$\omega_j(\vec{q}) = \omega_j(-\vec{q}) \quad (8.14)$$

adică frecvențele oscilațiilor normale sunt funcții pare de lungimea de undă. Din definiția (8.6) este evidentă relația

$$S_{\alpha\beta}^{kk'}(-\vec{q}) = S_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})^* \quad (8.14a)$$

și deoarece matricea $S_{\alpha\beta}^{kk'}$ este hermitică, (8.13), ecuația (8.9) nu se schimbă atunci când $\vec{q}$ se înlocuiește cu $-\vec{q}$, ceea ce justifică existența relației (8.14). Cu alt cuvinte, pe baza simetriei ecuațiilor mecanice de mișcare în raport cu schimbarea semnului timpului, dacă este posibilă propagarea unei unde atunci este posibilă propagarea aceleiași unde și în sens opus. Dar o astfel de schimbare de sens este echivalentă cu schimbarea semnului lui q și prin urmare $\omega(\vec{q})$ trebuie să fie funcție pară (relația (8.14)). Se poate arăta ușor că pentru o rețea simplă amplitudinile $A_{j\alpha}^k$ sunt reale. În acest caz rețeaua este formată din atomi identici localizați în nodurile $\vec{a}_n$ și există totdeauna un atom identic în nodul $-\vec{a}_n$ corespunzător unui atom din nodul $\vec{a}_n$. Sumarea în (8.6) se poate efectua peste perechile atomice din $\vec{a}_n$ și $-\vec{a}_n$. Presupunând $\vec{a}_n = 0$ și având în vedere că $U_{\alpha\beta}(n) = U_{\alpha\beta}(-n)$ se obține din (8.6)

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{m} \sum_{n'} U_{\alpha\beta}(n') e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_n'} + U_{\alpha\beta}(-n') e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_n'} = \sum_{n'} \frac{1}{m} U_{\alpha\beta}(n') [e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_n'} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_n'}] =$$

$$\sum_{n'} \frac{2}{m} U_{\alpha\beta}(n') \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_n')$$

Prin urmare elementele de rangul 3s ale matricii $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ sunt reale, adică este satisfăcută relația (8.14a) și prin urmare și amplitudinile $A_{j\alpha}^k$ pot fi alese reale. Având în vedere (8.14) și (8.14a) scriem deci

$$A_{j\alpha}^k(-\vec{q}) = A_{j\alpha}^k(\vec{q})^*$$

Înainte de a discuta ramurile de vibrație să ne oprim asupra domeniului de variație a vectorului de undă $\vec{q}$. Substituim în (8.4) $\vec{q}' = \vec{q} + \vec{K}_g$ unde $\vec{K}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3$ este vectorul rețelei reciproce (g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi). Scriem (8,4) pentru fiecare componentă $\vec{a}_i$ a vectorului r ețelei directe $\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$

$$\left(\tilde{u}_{n\alpha}^k\right)' = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_{\alpha}^k e^{i(\vec{q}'\vec{a}_i - \omega t)} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_{\alpha}^k e^{i(\vec{q}\vec{a}_i - \omega t)} e^{i2\pi} = \tilde{u}_{n\alpha}^k$$

deoarece $\vec{q}'\vec{a}_i = \vec{q}\vec{a}_i + 2\pi$. Așadar unda de vector $\vec{q}$ coincide cu unda de vector $\vec{q}'$ și rezultă că $\vec{q}'$ este echivalent cu $\vec{q}$ din punct de vedere fizic. Prin urmare, este totdeauna posibil să alegem $\vec{q}\vec{a}_i$ în intervalul 2π . Luăm

$$-\pi \leq \vec{q}\vec{a}_i \leq \pi; \quad i = 1, 2, 3 \quad (8.15)$$

Pentru o rețea cubică, considerând axele rectangulare ale sistemului de coordonate după muchiile cubului această relație devine

$$-\frac{\pi}{a} \leq q_{\alpha} \leq \frac{\pi}{a}; \quad \alpha = x, y, z.$$

Și celelalte mărimi fizice dependente de $\vec{q}$ sunt funcții periodice de $\vec{q}$ cu perioada egală cu $\vec{K}_g$, ca de exemplu

$$\omega_j(\vec{q} + \vec{K}_g) = \omega_j(\vec{q}) \quad (8.16)$$

Datorită proprietăților de periodicitate este sufficient să stabilim valorile vectorului $\vec{q}$ în prima zonă Brillouin. Prima zonă Brillouin reprezintă poliedrul cu volumul cel mai mic construit în jurul originii coordonatelor în spațiul $\vec{q}$ care conține toate stările fizice distincte. Suprafețele de energie constantă $\omega_j(\vec{q})$ se vor repeat periodic în zonele Brillouin. De fapt $\omega_j(\vec{q})$ este o hipersuprafață cuadridentimensională ale cărei diferite foi corespund diverselor ramuri de vibrație. Aceste foi pot să nu fie complet separate ci să se suprapună, aceste suprapuneri fiind dependente de simetria concretă a rețelei cristaline. Să studiem acum natura soluțiilor ecuațiilor (8.5) la lungimi de undă mari ($\vec{q} \rightarrow 0$) când, așa cum am arătat amplitudinile A_{α}^k sunt reale și în consecință reprezintă în acest caz deplasările $u_{n\alpha}^k$ ale atomilor din pozițiile lor de echilibru.

Din ecuațiile (8.5) și (8.6) rezultă că pentru $\vec{q} = 0$

$$\omega^2(0) A_{\alpha}^k(0) = \sum_{k'\beta n'} \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} A_{\beta}^{k'}(0) \quad (8.17)$$

Pentru ramura j a amplitudinii de vibrație (8.4) să luăm

$$\frac{A_{j\beta}^{k'}(0)}{\sqrt{m_{k'}}} = \text{const} \tan t(k') \quad (8.18)$$

adică să o considerăm independentă de atomul cu numărul k' , ceea ce conduce la

$$\frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{\beta} \frac{A_{j\beta}^{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} \sum_{n'} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} \quad (8.19)$$

Acest rezultat se obține din (8.17) pe baza ecuației (8.12). Atunci din (8.5) rezultă

$$\omega_j(0) = 0 \quad (8.20)$$

Această relație presupune (din ecuația (8.17) că cel puțin pentru un α ($= x, y, z$), $A_{j\alpha}^k(0)$ este diferit de zero. Prin urmare este natural să se presupună că există trei ramuri de vibrație, $j = 1, 2, 3$, pentru care $\omega_j(0) = 0$, adică pentru care frecvența tinde la zero când $\vec{q} \rightarrow 0$. Aceste trei vibrații se numesc acustice. Ele se caracterizează prin aceea că pentru valori mici ale lui q rețeaua oscilează în întregime ca un mediu continuu. La limita $\vec{q} \rightarrow 0$ aceste relații trec într-o simplă deplasare, paralelă, a rețelei. Notăm că la lungimi de undă foarte mari ($\vec{q} \rightarrow 0$) amplitudinile $A_{\alpha}^k(0)$ sunt reale și reprezintă deplasările $u_{n\alpha}^k$ ale atomilor din pozițiile lor de echilibru. Să considerăm în continuare cazul $\vec{q} = 0$, însă nu acceptăm condițiile (8.18.) și (8.20). Rescriem ecuația (8.17) sub forma

$$\omega^2(0)m_k \frac{A_{\alpha}^k(0)}{\sqrt{m_k}} = \sum_{k'\beta n'} \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} A_{\beta}^{k'}(0)$$

Sumăm în ambii membri după k

$$\omega^2(0) \sum_k m_k \frac{A_{\alpha}^k(0)}{\sqrt{m_k}} = \sum_{k'\beta} \frac{A_{\beta}^{k'}(0)}{\sqrt{m_{k'}}} \sum_{n'} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix}$$

și având în vedere că termenul din dreapta este egal cu zero (în accord cu (8.12)) și că $\omega^2(0) \neq 0$ se obține că suma după k din partea stângă trebuie să se anuleze. Astfel, utilizând ecuația (8.4) rezultă

$$\sum_k m_k u_{n\alpha}^k(0) = 0 \quad (8.21)$$

Adică pentru $\vec{q} = 0$ atomii se mișcă astfel încât centrul de greutate al celulei rămâne în repaus. Ramurile de vibrație care au o asemenea proprietate se numesc ramuri optice. Există 3s-3 ramuri optice pentru care $\omega_j(0) \neq 0$, $j = 4, 5, 6, \dots 3s$. Se poate demonstra, ca și în cazul unidimensional, că pentru $\vec{q} \cdot \vec{a}_n \ll 1$ frecvențele ramurilor acustice satisfac relația $\omega_j(q) = v_{oj}q$, $j = 1, 2, 3$; v_{oj} este viteza de propagare, care depinde de ramura j și de direcția lui $\vec{q}$. Pentru frecvențele optice, $\omega_j(\vec{q})$ poate fi dezvoltat în serie după puterile lui q_α ($\alpha = x, y, z$) în apropierea lui $\vec{q} = 0$ (această dezvoltare este posibilă în absența degenerării în acest punct)

$$\omega_j(\vec{q}) = \omega_j(0) + \sum_\alpha p_\alpha q_\alpha + \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta$$

unde

$$p_\alpha = \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial q_\alpha} \right)_0; \quad \gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \omega_j}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \right)$$

Substituind $\vec{q}$ cu $-\vec{q}$ și având în vedere egalitatea (8.14) se obține $\sum_\alpha p_\alpha q_\alpha = 0$. Cum q_α este arbitrar se obține

$$p_\alpha = \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial q_\alpha} \right)_0 = 0$$

Prin reducerea tensorului $\gamma_{\alpha\beta}$ la axele principale se obține

$$\omega_j(\vec{q}) = \omega_j^0 + \sum_\alpha \gamma_\alpha q_\alpha^2 \quad (8.22)$$

Pentru cristalele cubice componentele tensorului γ_α se reduc la un scalar, γ , astfel că

$$\omega_j(\vec{q}) = \omega_j^0 + \gamma q^2$$

În acest caz suprafețele de energie constantă sunt sfere. Dacă frecvențele limită ale unor ramuri coincid, atunci $\omega_j(\vec{q})$ nu poate fi dezvoltată după puterile lui $\vec{q}$, deoarece punctual $\vec{q} = 0$ este un punct singular (punct de ramificație).

În apropierea lui $\vec{q} = 0$ diferența $\omega - \omega_0$ va fi o funcție omogenă în raport cu componentele lui $\vec{q}$ fie de gradul întâi, fie de gradul doi (în funcție de simetria cristalului). În Fig. 5.13a se reprezintă diagrama ramurilor acustice și optice într-un cristal tridimensional cu doi atomi pe celula elementară pentru o direcție oarecare din cristal. Există trei ramuri acustice și $3 \cdot 2 - 3 = 3$ ramuri optice. Frecvența ramurilor acustice este zero în centrul zonei Brillouin și prezintă maxim la marginile acesteia. Frecvența ramurilor optice prezintă maxim în centrul zonei Brillouin și minim la marginile acesteia.

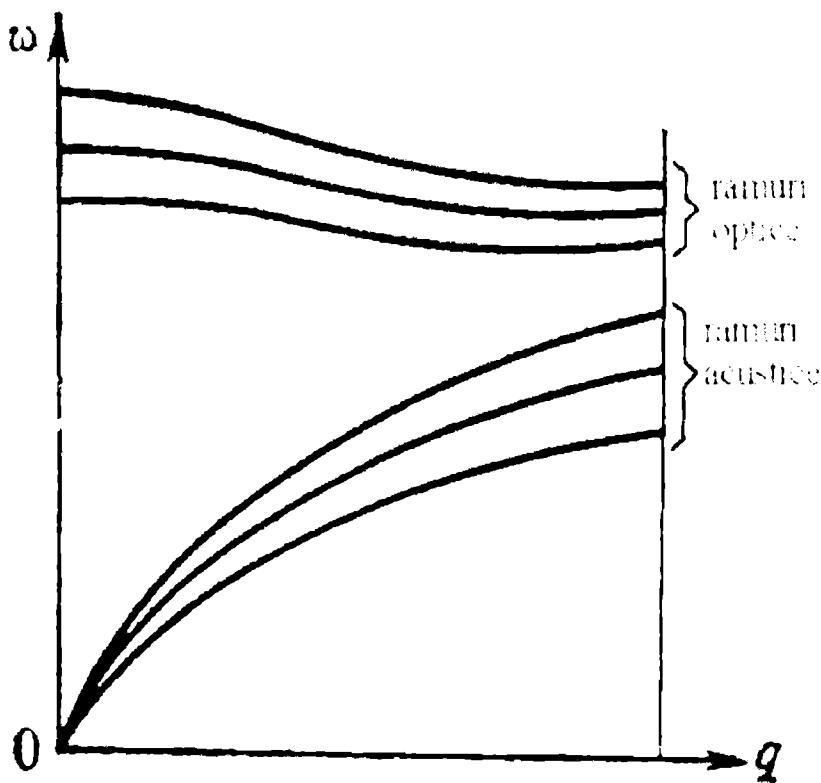


Fig. 5.13a

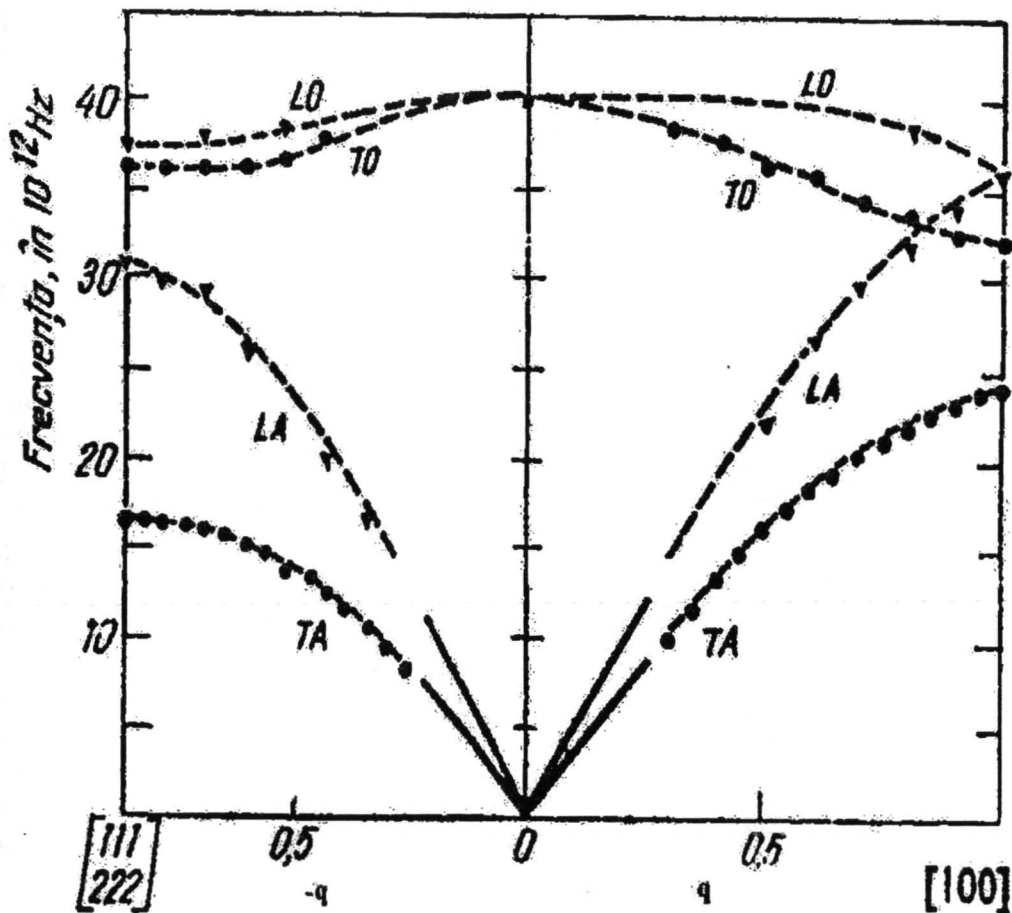


Fig. 5.13b

Trebuie să menționăm că în cazul cristalului tridimensional datorită existenței a trei grade de libertate pentru fiecare atom, amplitudinea și impulsul undei sunt vectori. În această situație undele elastice sunt caracterizate și de vectorul de polarizare. Oscilațiile în direcția vectorului de propagare $\vec{q}$ se numesc longitudinale (L) iar cele perpendiculare pe $\vec{q}$ se numesc transversale (T). Oscilații pur longitudinale sau pur transversale nu există decât în medii izotrope (substanțe solide amorse, lichide sau gaze). Pentru o direcție oarecare din cristal nu este posibilă o asemenea clasificare deoarece vectorii de polarizare pot avea orientări arbitrare față de vectorul de propagare; ea este posibilă numai pentru anumite direcții de simetrie. Dacă este posibilă această clasificare, atunci din cele

trei ramuri acustice una este longitudinală (LA) și două sunt transversale (TA). La fel și pentru fiecare din ramurile optice o undă este longitudinală (LO) și două sunt transversale (TO). În cele mai multe cazuri reale datorită unor proprietăți de simetrie, ramurile transversale degenerază în câte o singură ramură, având aceleași frecvențe. Un astfel de exemplu este reprezentat în Fig. 5.13b unde sunt redată curbele experimentale de dispersie pentru diamant pentru direcțiile (100) și (111) unde $\vec{q}$ este vectorul de undă redus exprimat în unități π/a . Se observă existența ramurilor acustice și optice caracteristice unui cristal cu doi atomi pe celula elementară (chiar dacă cei doi atomi sunt identici). Jumătatea din dreapta este pentru modurile din direcția (100) iar jumătatea din stânga pentru modurile din direcția (111). În aceste direcții modurile transversale sunt dublu degenerate. S-au observat, de asemenea, în cristale moduri fononice locale care apar atunci când un atom ușor înlocuiește un atom greu (paragraful 5.5), de exemplu H^- înlocuiește Cl^- în KCl. Frecvența modurilor locale este mai mare decât maximum frecvențelor într-un cristal pur. Dacă I^- înlocuiește Cl^- în KCl modul local are frecvența situată între cea a ramurii acustice și ce a ramurii optice. În încheierea acestui paragraf menționăm că întreaga discuție de până aici s-a făcut în ipoteza aproximației armonice, în care se iau în considerare numai termenii pătratici în dezvoltarea energiei potențiale de interacțiune în raport cu deplasările atomilor față de pozițiile de echilibru. Numai în această aproximație undele monocromatice se propagă liber în cristal fără a interacționa unele cu altele. Dacă se iau în considerare în dezvoltarea în serie termenii următori, anarmonici, apare împrăștierea acestor unde unele de altele ceea ce poate conduce la formarea "stărilor legate" ale undelor.

Relațiile de dispersie în CsCl

Structura CsCl este cubică simplă cu constanta a și cu baza formată din doi ioni: ionul de Cs^+ situat în poziția (0, 0, 0) și ionul de Cl^- situat în poziția (1/2, 1/2, 1/2). Ionii de Cs, de masă m_1 , sunt situați într-un set de plane iar ionii de Cl, de masă m_2 , sunt situați într-un set de plane intercalate între planele primului set (Fig. 5.14a).

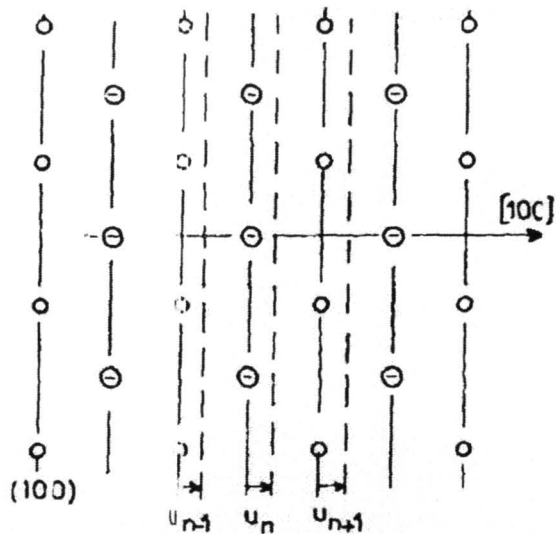


Fig. 5.14a

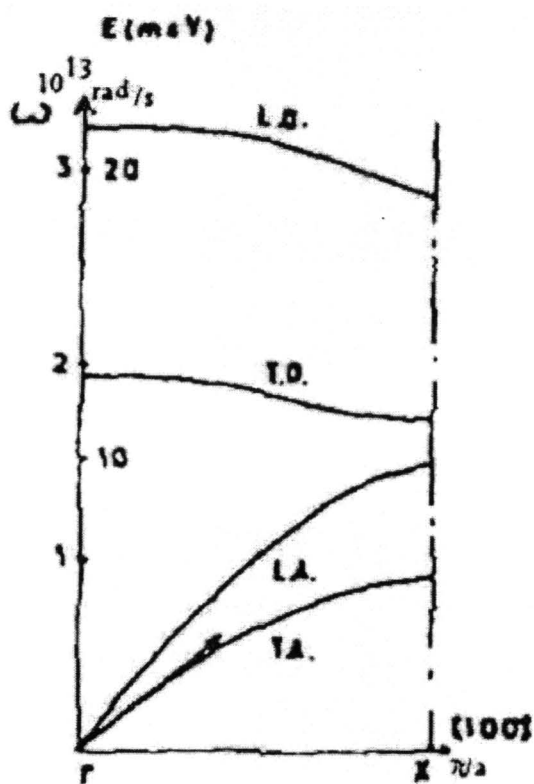


Fig. 5.14b

Ne interesează numai undele ce se propagă numai în acea direcție de simetrie pentru care un plan conține un singur fel de atomi. În sturcturile de tip CsCl aceasta este direcția [100]; în structurile de tip NaCl, aceasta este direcția [111]. Scriem ecuațiile de mișcare pentru undele longitudinale

$$m_1 \ddot{u}_n - \beta_L (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) = 0 ; \quad m_2 \ddot{u}_{n+1} - \beta_L (u_{n+2} + u_n - 2u_{n+1}) = 0 \quad (8.23)$$

Căutăm soluții de forma

$$u_n = A \exp \left[i \left(\frac{qna}{2} - \omega t \right) \right] ; \quad u_{n+1} = B \exp \left[i \left(\frac{n+1}{2} qa - \omega t \right) \right]$$

Introducând aceste soluții în (8.23) se obține un sistem de ecuații liniare omogene cu necunoscutele A și B, care are soluție diferită de zero dacă determinantul acestuia este egal cu zero. Aceasta conduce la ecuația

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2\beta (m_1 + m_2) \omega^2 + 4\beta_L^2 \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) = 0$$

Pentru $q \ll \pi/a$ soluțiile acestei ecuații sunt

$$\omega_{LA}^2 = \frac{\beta_L}{2(m_1 + m_2)} q^2 a^2 ; \quad \omega_{LO}^2 = 2\beta_L \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \quad (8.24)$$

$\beta_L = 23,9 \text{ N/m}$, astfel că ω_{LO} este $3,2 \cdot 10^{13} \text{ rad/sec}$. Pentru oscilațiile transversale ecuațiile de mișcare ale ionilor sunt aceleași cu (8.23) cu deosebirea că în locul constantei elastice longitudinale β_L apare constanta elastică transversală β_T . Expresiile lui ω_{TA} și ω_{TO} sunt similare cu (8.24). De exemplu

$$\omega_{TO}^2 = 2\beta_T \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \quad (8.25)$$

Valoarea lui ω_{TO} se poate determina, cunoscând valoarea lui ω_{LO} , din relația Lydanne-Sachs-Teller (14.23)

$$\left(\frac{\omega_{TO}}{\omega_{LO}} \right)^2 = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}$$

folosind (8.24) se obține

$$\omega_{TO}^2 = 2\beta_L \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \quad (8.26)$$

Pentru $\varepsilon(0) = 7$, $\varepsilon(\infty) = 2,62$ se obține $\omega_{TO} = 1,96 \cdot 10^{13}$ rad/sec. Comparând (8.26) cu (8.25) rezultă

$$\beta_T = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)} \beta_L = 8,95 N/m$$

Pulsația oscilațiilor acustice transversale este dată de relația

$$\omega_{TA} = \left[\frac{\beta_T}{2(m_1 + m_2)} \right]^{1/2}$$

Viteza sunetului în direcția [100] este egală cu $v_T[100] = \omega_{TA}a = 1650 m/s$. Valorile frecvențelor la marginile zonelor Brillouin ($q = \pi/a$) sunt următoarele

$$\omega_{LA} = \sqrt{\frac{2\beta_L}{m_1}} = 1,47 \cdot 10^{13} rad/s; \quad \omega_{TA} = \sqrt{\frac{2\beta_T}{m_2}} = 0,9 \cdot 10^{13} rad/s$$

$$\omega_{LO} = \sqrt{\frac{2\beta_T}{m_1}} = 2,85 \cdot 10^{13} rad/s; \quad \omega_{TO} = \sqrt{\frac{2\beta_T}{m_2}} = 1,74 \cdot 10^{13} rad/s$$

Ramurile acustice și optice, longitudinale și, respectiv, transversale sunt reprezentate în Fig. 5.14b.

5.9. Densitatea de moduri de oscilație în cazul tridimensional

Prin analogie cu cazurile unidimensional și bidimensional, discutate în paragrafele precedente, și în cazul cristalului tridimensional condițiile de frontieră la suprafața cristalului se înlocuiesc cu condițiile de ciclicitate Born-Karman. Aceasta presupune că cristalul conține un număr extrem de mare de atomi astfel încât contribuția tomilor superficiali la fenomenele fizice din interiorul cristalului este neglijabilă. Pentru simplitate să considerăm cristalul finit de forma unui paralelipiped drept cu muchiile L_1 , L_2 , L_3 și volum $V = L_1 L_2 L_3$, ale cărui margini sunt paralele cu marginile celei unitate. Un cristal infinit este alcătuit dintr-un

număr infinit de asemenea paralelipipede. Datorită identității paralelipipedelor constituente proprietățile fizice ale cristalului infinit se repetă când se trece de la un punct caracterizat de coordonatele a_n^i la un alt punct, caracterizat de coordonatele $a_n^i = a_n^i + L_i$, adică undele corespunzătoare (8.4) vor trebui să fie aceleași

$$\tilde{u}_{n'i} = \tilde{u}_{ni}$$

unde am înlocuit indicele α cu indicele i (pentru conveniență). Deoarece $\tilde{u}_{ni}$ este proporțional cu $\exp(i\vec{q}\vec{a}_n)$ și trebuie să rămână invariant ca rezultat al unei deplasări după oricare din vectorii $\vec{L}_i = N_i\vec{a}_i$ ($i = x, y, z$) condiția necesară pentru aceasta este

$$e^{i\vec{q}\cdot N_i\vec{a}_i} = 1$$

adică $N_i\vec{q}\vec{a}_i = 2\pi g_i$, unde g_i este un întreg sau zero. Prin urmare

$$\vec{q}\cdot\vec{a}_i = \frac{2\pi}{N_i} g_i ; \quad q_i = \frac{2\pi}{N_i a_i} g_i \quad (9.1)$$

Comparând această relație cu relațiile

$$\vec{K}_g\cdot\vec{a}_1 = 2\pi g_1 ; \quad \vec{K}_g\cdot\vec{a}_2 = 2\pi g_2 ; \quad \vec{K}_g\cdot\vec{a}_3 = 2\pi g_3$$

unde

$$\vec{K}_g = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3$$

este vectorul rețelei reciproce rezultă că relația (9.1) este satisfăcută dacă

$$\vec{q} = \frac{1}{N_i} \vec{K}_g = \frac{1}{N_i} (g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3)$$

unde $\vec{b}_i$ sunt vectorii fundamentali ai rețelei reciproce și s-a considerat $N_x = N_y = N_z = N_i$. Condițiile (9.1) reprezintă condițiile de ciclicitate Born–Karman care exprimă proprietatea că componentele vectorului de undă iau valori discrete. Introducând (9.1) în (8.15) se obține

$$-\frac{N_i}{2} \leq g_i \leq \frac{N_i}{2} \quad (9.2)$$

Componentele q_i iau N_i valori discrete, Numărul de atomi din cristalul de volum V este $N = N_x N_y N_z$ și rezultă că vectorul de undă $\vec{q}$ ia N valori discrete adică atâtea valori câte celule unitate de volum $\Omega = a_x a_y a_z$ are rețeaua cristalină. Ne punem acum problema să găsim numărul de moduri, de oscilație, distincte posibile (adică numărul de valori posibile ale lui $\vec{q}$) pentru o singură ramură, cuprins în volumul elementar $d\tau = dq_x dq_y dq_z$ din spațiul $\vec{q}$. Deoarece g_i ia valori întregi, o variație elementară a lui q_i este egală cu $2\pi/L_i$, astfel că volumul unei stări în spațiul $\vec{q}$ este

$$\Delta\vec{q} = \Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

Numărul de oscilații în unitatea de volum din spațiul $\vec{q}$ este

$$\frac{dZ}{d\tau} = \frac{1}{\Delta\vec{q}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (9.3)$$

Numărul total de oscilații pentru o ramură este

$$Z = \int dZ = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint d\tau = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} = N$$

Ω este volumul celulei unitate din rețeaua directă. Datorită condițiilor de periodicitate care conduc la relația (8.15) toți vectorii de undă independenți pot fi considerați că se găsesc în volumul celulei unitate a rețelei reciproce $(2\pi)^3/\Omega$. Numărul N de moduri de oscilație, găsit mai sus, corespunde unei ramuri de oscilație și în cristalul simplu (cu un singur atom pe celula elementară) există deci $3N$ oscilații. Într-un cristal complex (cu s atomi pe celula unitate) există $3s$ ramuri de oscilație și deci $3sN$ moduri de oscilație. Ne punem acum problema să găsim funcția de distribuție a modurilor de oscilație după frecvențe, $g(\omega)$, care determină numărul $g(\omega) d\omega$ de moduri ale căror frecvențe se află în intervalul de la ω la $\omega + d\omega$. Considerăm suprafața $\omega_k(\vec{q}) = \text{constant}$ în spațiul $\vec{q}$ și elemental

de volum $d\tau$ care reprezintă volumul unui strat din spațiul $\vec{q}$ cuprins între două suprafețe de frecvențe ω și $\omega + d\omega$ constante (Fig. 5.15)

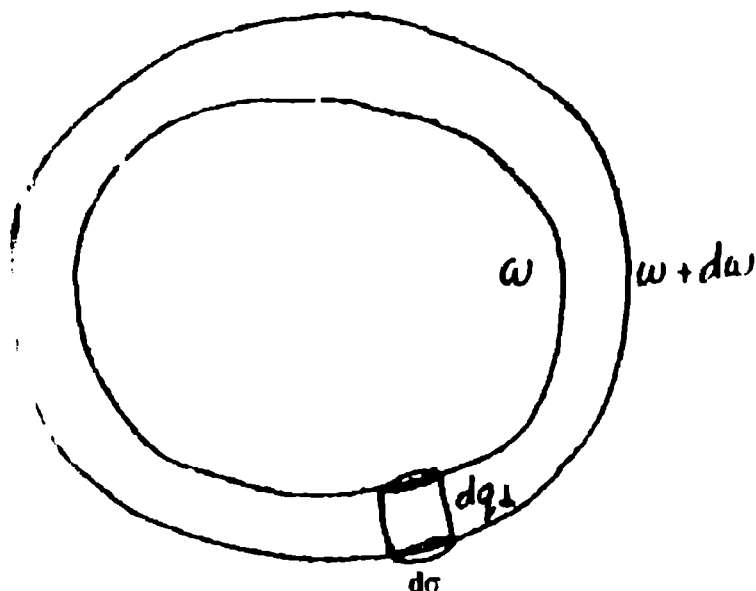


Fig. 5.15

Se poate scrie

$$d\tau = d\sigma \cdot dq_{\perp} \quad (9.4)$$

unde $d\sigma$ este un element de pe o astfel de suprafață și $dq_{\perp}$ este distanța în spațiul $\vec{q}$ dintre cele două suprafețe. Se poate scrie relația

$$d\omega = \left| \frac{d\omega(\vec{q})}{d\vec{q}} d\vec{q} \right| = |\nabla_{\vec{q}} \omega| dq_{\perp}$$

și deci

$$d\tau = \frac{d\sigma d\omega}{|\nabla_{\vec{q}} \omega|} \quad (9.5)$$

Pentru simplitate nu am mai pus indicele k la funcțiile $\omega(\vec{q})$. Substituind (9.5) în (9.3) și integrând pe suprafața de frecvență constantă obținem expresia numărului de moduri de oscilație

$$\frac{dZ}{d\omega} = Vg(\omega) = G(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d}{d\omega} \iiint_{\Sigma} \frac{d\sigma d\omega}{|\nabla_{\vec{q}} \omega|}$$

de unde, densitatea de moduri de oscilație este dată de expresia

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint_{\Sigma} \frac{d\sigma}{|\nabla_{\vec{q}} \omega|} \quad (9.6)$$

Aceasta este funcția de distribuție după frecvență a modurilor normale pentru ramura k . Se observă că pentru a determina această funcție trebuie să cunoaștem legea de dispersie $\omega_k(\vec{q})$. Densitatea totală a modurilor pe toate ramurile de oscilație se găsește sumând (9.6)

$$g_t(\omega_k) = \sum_{k=1}^{3s} g(\omega_k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{k=1}^{3s} \iint_{\Sigma} \frac{d\sigma}{|\nabla_{\vec{q}}(\omega)|} \quad (9.7)$$

Există cazuri în care este convenabil să se utilizeze o altă funcție de distribuție pentru modurile de vibrație, $\tilde{g}(\omega^2)$ în care $\tilde{g}(\omega^2)d\omega^2$ este numărul de moduri cuprins în intervalul $\omega^2, \omega^2 + d\omega^2$. Deoarece $\tilde{g}(\omega^2)d\omega^2 = \tilde{g}(\omega^2)2\omega d\omega$ rezultă $g(\omega) = 2\omega\tilde{g}(\omega^2)$. În cazul unei structuri simple, când în celula elementară există un singur atom, $s = 1$ și $k = 1, 2, 3$, toate ramurile de oscilație sunt acustice astfel încât $k = 1$ corespunde unei longitudinale și $k = 2, 3$ la cele două unde transversale posibile. La valori mici ale vectorului de undă $\vec{q}$ se poate considera pentru frecvența unei acustice valabilă relația

$$\omega_k(\vec{q}) = v_{ok} q$$

unde v_{ok} este viteza de propagare, care depinde de ramura k și de direcția lui $\vec{q}$. Notând cu $d\Omega$ elemental de unghi solid în spațiul $\vec{q}$ se poate scrie

$$d\sigma = |\vec{q}|^2 d\Omega$$

și prin urmare

$$g_i^{ac}(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{k=1}^3 \int_{\Omega} \frac{q^2 d\Omega}{\left| \frac{d\omega_k}{d\bar{q}} \right|} = \frac{1}{2\pi^2} \omega^2 \left[\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \left(\sum_{k=1}^3 \frac{1}{v_{ok}^3} \right) d\Omega \right] \quad (9.8)$$

deoarece

$$\left| \frac{d\omega_k(\bar{q})}{d\bar{q}} \right| = v_{ok}$$

Integrala din expresia de mai sus dă

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \left(\frac{1}{v_{o1}^3} + \frac{1}{v_{o2}^3} + \frac{1}{v_{o3}^3} \right) d\Omega = \frac{3}{v_o^3}$$

unde v_o este o viteză medie. Se obține astfel

$$g_i^{ac}(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{3\omega^2}{v_o^3} \quad (9.9)$$

De fapt în expresia (9.8) ω trebuie să intre sub semnul sumă deoarece este ω_k , depinde de ramura k , însă deoarece pentru N foarte mare se poate considera că ω variază cuasicontinuu și sumarea după q în cazul diverselor mărimi se înlocuiește cu integrala după ω , între aceleași limite pentru fiecare ramură; am scos ω_k în afara sumei, sub formă de ω . Menționăm că în fiecare zonă (domeniul valorilor parcurse de o anumită ramură $\omega(\bar{q})$ într-o celulă elementară a rețelei reciproce) funcția $\omega(\bar{q})$ trebuie să aibă un minim și un maxim, de unde rezultă că trebuie să aibă și puncte de sa care generează singularități specifice ale funcției de distribuție a modurilor de vibrație după frecvențe, $g(\omega)$. În încheiere notăm că dacă avem o funcție care deinde numai de frecvență, $F(\omega_{\bar{q}})$, care se sumează, atunci

$$\sum_q F(\omega_{\bar{q}}) = \int F(\omega) g(\omega) d\omega \quad (9.10)$$

5.10. Unde de suprafață în cristalul tridimensional

În paragraful 5.5 am studiat undele de suprafață într-un lanț de atomi (rețea unidimensională). Așa cum se reprezintă în Fig. 5.16 un solid poate fi considerat ca o rețea ordonată de lanțuri semiinfinite paralele. Modelul prezentat în Fig. 5.17 este valabil numai în cazul când legăturile chimice în direcțiile paralele cu suprafața sunt slabe, adică solidul este ternic anizotrop. Însă se pot trage unele concluzii generale, calitative, asupra undelor de suprafață pe baza acestui model. Pentru fiecare lanț de atomi există modurile de oscilație posibile, date de relația (5.4). Însă diversele lanțuri pot să oscileze cu faze diferite. Aceste faze sunt correlate între ele deoarece există o interacție slabă între lanțuri. Diferența de fază se poate descrie cu ajutorul unui vector $\vec{q}_{\parallel}$ paralel la suprafață. Deoarece suntem interesați de undele care se propagă paralel la suprafață vectorul de undă $\vec{q}$ din din unda din rețeaua 3D

$$u_q(\vec{r}) = A \hat{e}_q e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} \quad (10.1)$$

poate fi divizat în două componente, o componentă $\vec{q}_{\parallel}$, paralelă cu suprafața, care descrie unda ce se propagă paralel cu suprafața, și o componentă $\vec{q}_{\perp}$, normală pe suprafață.

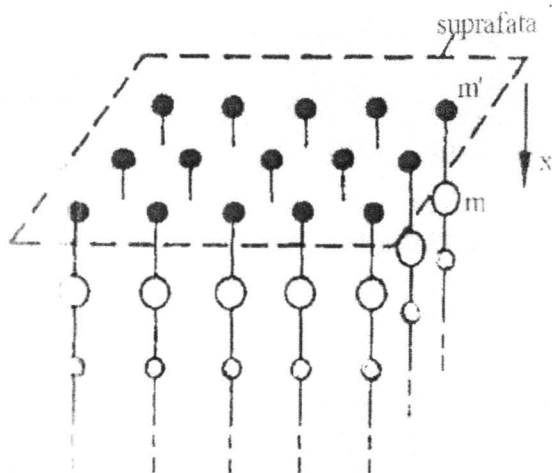


Fig. 5.16

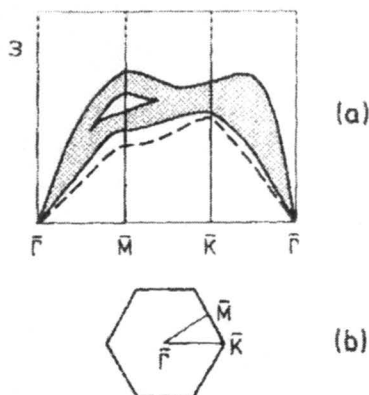


Fig. 5.17

Notând $\vec{q} = \vec{q}_{\parallel} + \vec{q}_{\perp}$ și $\vec{r} = \vec{r}_{\parallel} + \hat{e}_x x$ relația (10.1) se scrie

$$u_q(\vec{r}) = A \hat{e}_q \exp \left[i \left(\vec{q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel} + \vec{q}_{\perp} x - \omega t \right) \right] \quad (10.2)$$

Paralel cu suprafața sunt posibile unde plane cu $\vec{q}_{\parallel}$ real, însă perpendicular pe suprafață, trebuie considerate numai unde de forma (5.4) adică cu $\vec{q}_{\perp} = i\alpha$, imaginar. Forma generală a vibrațiilor la suprafața rețelei se scrie

$$u_{q_{\parallel}, \alpha} = A \hat{e}_{q_{\parallel}, \alpha} e^{-\alpha x} \exp \left[i \left(\vec{q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel} - \omega t \right) \right] \quad (10.3)$$

$\hat{e}_q$ este vectorul unitar de polarizare. Această relație este scrisă pentru celula unitate, cu un singur atom pe celulă. Rezultă din relația (10.3) că modul de oscilație de la suprafață este caracterizat de frecvența ω , de vectorul de undă $\vec{q}$ paralel cu suprafața, de o constantă α de atenuare, care determină lungimea de atenuare a amplitudinii vibrației de la suprafață către interiorul cristalului. Aceste mărimi sunt corelate prin ecuația dinamică la fel ca în cazul 3D volumic și prin condiții de frontieră care diferă de cazul volumic prin aceea că asupra atomilor de la suprafață nu acționează nici o forță din partea vidului. Aceste restricții selectează dintr-un spectru continuu de frecvențe o singură frecvență pentru modul de vibrație la suprafață pentru fiecare valoare a lui $\vec{q}_{\parallel}$ și a lui α . Pentru rețeaua cu doi atomi pe celula unitate apar două ramuri de frecvență una acustică și cealaltă optică. Oscilațiile de suprafață pot fi descrise cu ajutorul unei relații de dispersie bidimensionale, $\omega(\vec{q}_{\parallel}, \alpha)$ care este periodică în spațiul reciproc 2D. Un exemplu este reprezentat în Fig. 5.16 pentru suprafața zonei Brillouin (111), care este de formă hexagonală, a unei rețele fcc (Fig. 5.16b). Curba de dispersie a fononilor de suprafață este reprezentată prin linie punctată. Ea este reprezentată de-a lungul liniilor de simetrie ΓM , MK și $K\Gamma$ ale suprafeței considerate a zonei Brillouin. Zona hașurată reprezintă proiecțiile pe suprafața considerată a relațiilor de dispersie din volum. Un calcul mai riguros arată că constanta de atenuare α este proporțională cu $q_{\parallel}$.

5.11. Coordonatele normale ale oscilațiilor rețelei cristaline tridimensionale

Pentru a introduce coordonatele normale ale rețelei tridimensionale, trebuie să definim vectorii de polarizare $\hat{e}_{ki}(\vec{q})$ care caracterizează mișcarea atomului după o direcție arbitrară. Vectorul $\vec{q}/q$ definește direcția de propagare a unei unde iar $\hat{e}_{ki}$ definește direcția oscilației atomului i . Indicele k numerează diferitele tipuri de oscilații normale, ca de exemplu longitudinale și transversale, caracterizate cu unul și același vector de propagare $\vec{q}$. Introducem coordonatele complexe $a_k(\vec{q}, t)$ și rescriem (8.4) sub forma

$$u'_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm_i}} \sum_{qk} e_{ki\alpha}(\vec{q}) a_k(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{a}_n} \quad (11.1)$$

unde N este numărul de celule elementare din cristal, $e_{ki\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) sunt componentele vectorilor proprii $\hat{e}_{ki}$. Sunt satisfăcute următoarele relații

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} e_{ki\alpha} \dot{e}_{k'i\alpha} &= \delta_{kk'} \\ \sum_k e_{ki\alpha} \dot{e}_{k'i\beta} &= \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (11.2)$$

și

$$e_{ki\alpha}(\vec{q}) = \dot{e}_{ki\alpha}^*(-\vec{q}) \quad (11.3)$$

Se demonstrează că

$$a_k(\vec{q}) = \dot{a}_k^*(-\vec{q}) \quad (11.4)$$

deoarece numai în acest caz deplasarea $u_{n\alpha}$ este reală. Astfel

$$(u'_{n\alpha})^* = \frac{1}{\sqrt{Nm_i}} \sum_{qk} \dot{e}_{ki\alpha}^*(\vec{q}) \dot{a}_k^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{a}_n} = \frac{1}{\sqrt{Nm_i}} \sum_{qk} e_{ki\alpha}(-\vec{q}) a_k(-\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{a}_n} = u'_{n\alpha}$$

Sumarea după $-\vec{q}$ este echivalentă cu sumarea după $\vec{q}$; $a_k(\vec{q})$ ia $3sN$ valori complexe deoarece q ia N valori discrete și k ia $3s$ valori. $a_k(\vec{q})$ în funcție de u_n se scrie

$$a_k(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n\alpha} \sqrt{m_i} u'_{n\alpha} e_{k\alpha}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{a}_n} \quad (11.5)$$

Această relație se obține din (11.1) multiplicand ambii membri cu $\sqrt{m_i} e_{k\alpha}^*(\vec{q}') \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{a}_n)$ și sumând peste n, i și α . Sumarea factorului $\exp[i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{a}_n]$ după n ne dă $N\delta_{\vec{q}\vec{q}'}$, iar sumarea produsului $e_{k\alpha}(\vec{q}) e_{k\alpha}^*(\vec{q}')$ după i și α dă, în accord cu (11.2), $\delta_{\vec{k}\vec{k}'}$. După aceea se efectuează sumarea și după q și după k și se obține în partea dreaptă $\sqrt{N} a_{k'}(\vec{q}')$. Dacă schimbăm k' și q' cu k și q se obține (11.5). Scriem energia cinetică a atomilor din cristal

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} m_i (\dot{u}'_{n\alpha})^2 = \frac{1}{2N} \left[\sum_{qk} e_{k\alpha}(\vec{q}) \dot{a}_k(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{a}_n} \right]^2$$

Termenul din paranteză la pătrat fiind real, poate fi scris formal ca produsul acestui termen cu conjugate sa. Astfel

$$E_c = \frac{1}{2N} \sum_{n\alpha} \sum_{qk'k} [e_{k\alpha}(\vec{q}) \dot{a}_k(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{a}_n} e_{k'\alpha}^*(\vec{q}') \dot{a}_{k'}(\vec{q}', t) e^{-i\vec{q}'\vec{a}_n}] = \frac{1}{2} \sum_{qk} |\dot{a}_k(\vec{q}, t)|^2 \quad (11.6)$$

Pentru sumarea după indicii q', n, k, α, k' s-au utilizat relațiile prezentate în deducerea ecuației (11.5). Energia potențială este dată de expresia

$$U = \frac{1}{2} \sum_{nn'} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} i & i' \\ n & n' \end{pmatrix} u'_{n\alpha} u'_{n'\beta} = \frac{1}{2N} \sum_{nn'\alpha'\beta} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} i & i' \\ n & n' \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{qk} e_{k\alpha}^*(\vec{q}) a_i^*(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{a}_n} \times$$

$$\frac{1}{\sqrt{m_{i'}}} \sum_{q'k'} e_{k'\beta}(\vec{q}') a_{i'}(\vec{q}') e^{i\vec{q}'\vec{a}_{n'}} \quad (11.7)$$

unde am scris $(u_{n\alpha})^*$ în loc de $u_{n\alpha}^i$. Efectuând sumarea după n și n'

$$\sum_{nn'} \frac{1}{\sqrt{m_i m_{i'}}} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} i & i' \\ n & n' \end{pmatrix} e^{i(\vec{q}' \cdot \vec{a}_{n'} - \vec{q} \cdot \vec{a}_n)} = \sum_n e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{a}_n} \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{m_i m_{i'}}} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} i & i' \\ n & n' \end{pmatrix} e^{i\vec{q}' \cdot (\vec{a}_{n'} - \vec{a}_n)} =$$

$$N \delta_{\vec{q}\vec{q}'} S_{\alpha\beta}^{ii'}(\vec{q}')$$

unde am utilizat relația (8.6). Înlocuind acest rezultat în (11,7), sumând după q' și utilizând relația

$$\sum_{i'\beta} S_{\alpha\beta}^{ii'}(\vec{q}) e_{ki'\beta}(\vec{q}) = \omega_k^2(\vec{q}) e_{ki\alpha}(\vec{q})$$

se obține

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ki\alpha k'\beta qq'} S_{\alpha\beta}^{ii'}(\vec{q}') \delta_{qq'} e_{ki'\alpha}^*(\vec{q}) a_k^*(\vec{q}) e_{k'i'\beta}(\vec{q}') a_{k'}(\vec{q}') =$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i\alpha k k' q} \omega_k^2(\vec{q}) e_{k'i\alpha}(\vec{q}) e_{ki\alpha}^* a_{k'}(\vec{q}) a_k^*(\vec{q})$$

Se sumează după k și α , se utilizează (11.3) și (11.4) și apoi se sumează după k' și în final se obține

$$U = \frac{1}{2} \sum_{qk} \omega_k^2(\vec{q}) |a_k(\vec{q})|^2 \quad (11.8)$$

Energia totală este

$$E = E_c + U = \frac{1}{2} \sum_{qk} \left[|\dot{a}_k(\vec{q})|^2 + \omega_k^2(\vec{q}) |a_k(\vec{q})|^2 \right] \quad (11.9)$$

Energia de oscilație a atomilor cristalului este egală cu suma energiilor de oscilație a "oscilatorilor" independenți. Fiecare atom are energia cinetică $|\dot{a}_k(\vec{q})|^2 / 2$ și energia potențială $\omega_k^2(\vec{q}) |a_k(\vec{q})|^2 / 2$. Mărimile $a_k(\vec{q})$ se numesc coordonate normale complexe. Pentru a introduce coordonatele normale reale, $Q_k(\vec{q})$ scriem

$$a_k(\vec{q}) = \tilde{a}_k(\vec{q}) + \tilde{a}_k^*(-\vec{q}) \quad (11.10)$$

unde

$$\tilde{a}_k(\vec{q}) = \frac{1}{2} \left[Q_k(\vec{q}) + \frac{1}{\omega_k(\vec{q})} \dot{Q}_k(\vec{q}) \right]$$

Coordonatele normale reale satisfac ecuația

$$\ddot{Q}_k(\pm\bar{q}) = -\omega_k^2 Q_k(\pm\bar{q}) \quad (11.11)$$

S-a luat în considerare relația (8.14). Din (11.10) și (11.11) se obține

$$\dot{a}_k(\bar{q}) = \frac{1}{2} [\dot{Q}_k(\bar{q}) - i\omega_k(\bar{q})Q_k(\bar{q})] + \frac{1}{2} [\dot{Q}_k(-\bar{q}) + i\omega_k(\bar{q})Q_k(-\bar{q})] \quad (11.12)$$

Substituind (11.10) și (11.12) în expresia energiei totale de oscilație a atomilor cristalului (11.9) se obține

$$E = \frac{1}{4} \sum_{qk} \left\{ \dot{Q}_k^2(\bar{q}) + \omega_k^2(\bar{q})Q_k^2(\bar{q}) \right\} + \left\{ \dot{Q}_k^2(-\bar{q}) + \omega_k^2(\bar{q})Q_k^2(-\bar{q}) \right\} = \quad (11.13)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{qk} \left[\dot{Q}_k^2(\bar{q}) + \omega_k^2(\bar{q})Q_k^2(\bar{q}) \right]$$

S-a ținut cont de relația (8.14) și de faptul că sumarea după $-\bar{q}$ este echivalentă cu sumarea după $\bar{q}$. Din această relație, (11.13), rezultă că $Q_k(\bar{q})$ sunt coordonate normale, este justificată ecuația (11.11) și că (11.10) este o transformare canonică. Impulsul generalizat real, conjugat canonic cu coordonata Q_k , este

$$P_k(\bar{q}) = \frac{\partial E}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k(\bar{q}) \quad (11.14)$$

Expresia (11.13) devine

$$E = \sum_{qk} \left[\frac{1}{2} P_k^2(\bar{q}) + \frac{1}{2} \omega_k^2(\bar{q})Q_k^2(\bar{q}) \right] = H(Q, P) \quad (11.15)$$

unde $H(Q, P)$ este Hamiltonianul sistemului. Pentru a scrie deplasarea în coordonate normale utilizăm relațiile (11.10), (11.14), (11.3) în (11.1) și se obține

$$u'_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm_i}} \sum_{qk} \text{Re} \left\{ e_{k\alpha}(\bar{q}) \left[Q_k(\bar{q}) + \frac{1}{\omega_k(\bar{q})} P_k(\bar{q}) \right] e^{i\bar{q}\bar{a}_n} \right\} \quad (11.16)$$

unde Re reprezintă partea reală a expresiei din paranteză.

În încheierea acestui paragraf notăm că deplasarea (11.1) poate fi scrisă ca fiind compusă din doi termeni complex conjugați. În acest scop să ne imaginăm un plan care trece prin origine, care separă vectorii $\vec{q}$ și $-\vec{q}$ și divizăm suma (11.1) în două sume

$$u'_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm_i}} \left\{ \sum_{q>0,k} e_{k\alpha}(\vec{q}) a_k(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{a}_n} + \sum_{q<0,k} e_{k\alpha}(\vec{q}) a_k(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{a}_n} \right\} \quad (11.17)$$

Înlocuim în a doua sumă $\vec{q}$ cu $-\vec{q}$ și folosim (11.3) și (11.4). Rezultă

$$u'_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm_i}} \sum_{qk} \left\{ e_{k\alpha}(\vec{q}) a_k(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{a}_n} + e_{k\alpha}^*(\vec{q}) a_k(\vec{q}, t) e^{-i\vec{q}\vec{a}_n} \right\} \quad (11.18)$$

De asemenea, din (11.16) se obține pentru o rețea simplă (adică o rețea Bravais)

$$u_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{qk} e_{k\alpha}(\vec{q}) \left[Q_k(\vec{q}) \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_n) - \frac{P_k(\vec{q})}{\omega_k(\vec{q})} \sin(\vec{q} \cdot \vec{a}_n) \right] \quad (11.19)$$

5.12. Cuantificarea oscilațiilor rețelei cristaline. Fononii

Funcția Hamilton (11.15) scrisă în coordonate normale este o sumă de termeni independenți, fiecare din ei având forma Hamiltonianului unui oscilator armonic liniar. O asemenea formă de scriere clasică a Hamiltonianului ne permite o trecere evidentă la teoria cuantică. Pentru a efectua această trecere vom înlocui impulsul clasic cu operatorul corespunzător

$$\dot{Q}_k(\vec{q}) = P_k(\vec{q}) \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k(\vec{q})} = \hat{P}_k(\vec{q}) \quad (12.1)$$

$\hbar$ este constanta lui Planck și $i = \sqrt{-1}$. Operatorii impulsului și al coordonatei satisfac regulile de comutare

$$\hat{Q}_k(\vec{q}) \hat{P}_{k'}(\vec{q}') - \hat{P}_{k'}(\vec{q}') \hat{Q}_k(\vec{q}) = [\hat{Q}_k(\vec{q}), \hat{P}_{k'}(\vec{q}')] = i\hbar \delta_{kk'} \delta_{qq'} \quad (12.2)$$

Hamiltonianul devine

$$H = \sum_{kq} \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2(\vec{q})} + \frac{1}{2} \omega_k^2(\vec{q}) Q_k^2(\vec{q}) \right] \quad (12.3)$$

Fiecare termen din această sumă este Hamiltonianul unui oscilator armonic liniar cu masa unitate, frecvența $\omega_k(\vec{q})$ și coordonata $Q_k(\vec{q})$. Se cunoaște din mecanica cuantică că funcția de undă a sistemului de oscilatori descris de Hamiltonianul (12.3) este egală cu produsul funcțiilor de undă corespunzătoare fiecărui termen (Hamiltonian) din sumă, iar energia este egală cu suma energiilor corespunzătoare. Considerăm numai un termen din Hamiltonianul (12.3). Ecuația lui Schrödinger pentru un asemenea oscilator liniar este

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 Q^2 \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (12.4)$$

Funcțiile proprii ale acestei ecuații sunt de forma

$$\Psi_n(Q) = \left(\frac{\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\omega Q^2 / 2\hbar} H_n \left[\left(\frac{\omega}{\hbar} \right)^{1/2} Q \right] \quad (12.4a)$$

unde $n = 0, 1, 2 \dots$ este numărul cuantic al oscilatorului și $H_n[\xi]$ este polinomul Hermite. Valoarea proprie a energiei este

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (12.5)$$

Energia totală a sistemului de oscilatori va fi

$$E = \sum_{qk} \hbar \omega_k(\vec{q}) \left(n_{qk} + \frac{1}{2} \right) \quad (12.6)$$

$\omega_k(\vec{q})$ este frecvența corespunzătoare ramurii k . Energia (12.6) reprezintă energia cuantică a oscilațiilor rețelei cristaline și se poate scrie

$$E = \sum_{qk} \frac{1}{2} \hbar \omega_k(\vec{q}) + \sum_{qk} \hbar \omega_k(\vec{q}) n_{qk} = E_o + E_{ex} \quad (12.7)$$

unde E_0 este energia oscilațiilor de zero și E_{ex} este energia de excitație. Se poate prin urmare asocia fiecărui mod de oscilație (q, k) un număr de n_{qk} cuante de energie $\hbar\omega_{qk}$. Această cantă la care s-a ajuns prin cuantificarea mișcărilor decuplate ale modurilor normale se numește fonon. Fononul este cuanta câmpului de oscilație al rețelei cristaline. Energia fononului este legată de frecvență prin relația $E_n = \hbar\omega$, în același mod ca la cuantele de lumină, fotonii. Pentru a defini complet fononul trebuie să-i asociem în afară de energie și un cuasiimpuls, $\vec{p} = \hbar\vec{q}$. Cuasiimpulsul fononului este determinat până la un vector întreg al rețelei reciproce, de forma $\hbar\vec{K}_g$; valorile lui $\vec{p}$ care se deosebesc prin această mărime sunt fizic echivalente. Viteza fononului este determinată de viteza de grup a unei clasice corespunzătoare $\vec{v} = d\omega/d\vec{q}$. În aproximația armonică unde se propagă liber. Aceasta corespunde în mecanica cuantică la mișcare liberă a fononilor fără să interacționeze între ei. Între fononi există totuși coliziuni elastice și neelastice care constituie mecanismul care conduce la stabilirea echilibrului termic al gazului fononic, adică la stabilirea echilibrului termic al oscilațiilor rețelei. În toate aceste procese acționează legea conservării energiei și legea conservării impulsului. Ultima lege este satisfăcută numai până la un vector de forma $\hbar\vec{K}_g$, deoarece cuasiimpulsul este neunivoc determinat. Astfel, într-un proces oarecare, de coliziune a fononilor, între cuasiimpulsurile inițiale și cel finale ale acestora este satisfăcută relația

$$\sum \vec{p} = \sum \vec{p}' + \hbar\vec{K}_g$$

Procese în care cuasiimpulsul total nu rămâne constant ci se modifică cu $\hbar\vec{K}_g$ se numesc procese de răsturnare sau procese Umklapp. Din punct de vedere clasic unda poate să aibă o intensitate arbitrară. Din punct de vedere cuantic aceasta înseamnă că pot fi excitați simultan oricât de mulți fononi, adică în fiecare stare cuantică a fononilor se poate afla un număr arbitrar de fononi. Prin urmare, gazul fononic se supune statisticii Bose. Potențialul chimic al gazului fononic este zero deoarece numărul total de particule din acest gaz nu este dat ci se determină numai prin condiția de echilibru. Numărul mediu de fononi cu energia E_n și cuasiimpulsul $\vec{p}$, în fiecare stare cuantică este dat la echilibru termic de funcția de distribuție Planck

$$n_{qk} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{qk}/k_B T} - 1} \quad (12.8)$$

Densitatea numărului de oscilații discutată în paragrafele precedente devine acum densitatea stărilor cuantice ale fononilor.

5.12.1. Distribuția Planck

Să considerăm un oscilator care se află în echilibru cu un rezervor de căldură la temperatura T . Se poate presupune că există o anumită probabilitate pentru ca oscilatorul să se afle în starea cuantică n de energie $E_n = \hbar\omega (n + 1/2)$. Notăm această probabilitate cu P_n și presupunem că este dată de distribuția Boltzmann, adică

$$P_n = Ce^{-E_n/k_B T}$$

Constanta C o găsim din condiția ca oscilatorul să se afle într-una din stările posibile, adică

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1$$

deci

$$C \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} = Ce^{-\hbar\omega/2k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\hbar\omega/k_B T} \right)^n = Ce^{-\hbar\omega/2k_B T} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} = 1$$

$$C = e^{\hbar\omega/2k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})$$

Prin urmare

$$P_n = e^{-n\hbar\omega/k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})$$

Energia medie a oscilatorului este prin urmare dată de expresia

$$E(\omega, T) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(e^{-\hbar\omega/k_B T} \right)^n \quad (12.9)$$

Derivăm suma seriei geometrice

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

și obținem

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{x}{1-x^2}$$

astfel că relația (12.8) poate fi scrisă

$$E(\omega, T) = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) \quad (12.10)$$

Aceasta coincide cu expresia energiei (12.5) a unui singur oscilator și prin urmare se obține pentru numărul mediu de fononi (care este numărul cuantic al oscilatorului) la o temperatură T expresia (12.8).

5.12.2. Utilizarea operatorilor cuantificării a doua

Cititorul găsește o introducere în detaliu asupra cuantificării a doua în cartea noastră intitulată "Fizica stării solide. Proprietățile dielectrice și optice" apărută la Editura Universității din București în anul 2002. Pentru aplicarea acestor operatori (ai cuantificării a doua) mai întâi introducăm elementele de matrice ale coordonatelor normale Q și impulsurilor P utilizând funcțiile (12.4a)

$$\begin{aligned} \langle n' | Q | n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* Q \Psi_n dQ = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \times \begin{cases} \sqrt{n}, & n' = n - 1 \\ \sqrt{n+1}, & n' = n + 1 \\ 0, & \text{in rest} \end{cases} \\ \langle n' | P | n \rangle &= \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \frac{\partial \Psi_n}{\partial Q} dQ = i \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} \times \begin{cases} \sqrt{n}, & n' = n - 1 \\ \sqrt{n+1}, & n' = n + 1 \\ 0, & \text{in rest} \end{cases} \end{aligned} \quad (12.10)$$

Aceste elemente de matrice sunt foarte importante în studiul interacției electronilor de conducție cu oscilațiile rețelei. Introducem noi coordonate normale complexe $\alpha_k(\bar{q})$ în locul coordonatelor $a_k(\bar{q})$

$$\begin{aligned}
 a_k(\bar{q}) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k(\bar{q})}} [\alpha_k^*(-\bar{q}) + \alpha_k(\bar{q})] \\
 \dot{a}_k(\bar{q}) &= i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k(\bar{q})}{2}} [\alpha_k^*(-\bar{q}) - \alpha_k(\bar{q})]
 \end{aligned}
 \tag{12.11}$$

Noile coordonate introduse satisfac condițiile (11.4). Rezolvând sistemul (12.11) se obține

$$\alpha_k(\bar{q}) = \sqrt{\frac{\omega_k(\bar{q})}{2\hbar}} a_k(\bar{q}) + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_k(\bar{q})}} \dot{a}_k(\bar{q})$$

care, în coordonate normale reale, utilizând (11.10) se scrie

$$\alpha_k(\bar{q}) = \sqrt{\frac{\omega_k(\bar{q})}{2\hbar}} Q_k(\bar{q}) + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_k(\bar{q})}} P_k(\bar{q}) \tag{12.12}$$

Introducem operatorii corespunzători mărimilor $\alpha_k(\bar{q})$ și $\alpha_k^*(-\bar{q})$ și eliminăm indicii k și pe q în scrierea lor

$$\begin{aligned}
 a &= \left(\frac{\omega}{2\hbar}\right)^{1/2} Q + \left(\frac{\hbar}{2\omega}\right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial Q} \\
 a^+ &= \left(\frac{\omega}{2\hbar}\right)^{1/2} Q - \left(\frac{\hbar}{2\omega}\right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial Q}
 \end{aligned}
 \tag{12.13}$$

a^+ este operatorul lui $\alpha_k^*(q)$. S-au avut în vedere relațiile (12.12) și (12.1). Noii operatori nu sunt operatori hermitici. Aplicând acești operatori asupra funcțiilor de undă (12.4a), se obține

$$\begin{aligned}
 a\Psi_n &= \sqrt{n}\Psi_{n-1} \\
 a^+\Psi_n &= \sqrt{n+1}\Psi_{n+1}
 \end{aligned}
 \tag{12.14}$$

Să verificăm prima ecuație

$$a\Psi_n = \left[\left(\frac{\omega}{2\hbar} \right)^{1/2} Q + \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial Q} \right] \frac{\omega \exp(-\omega Q^2 / 2\hbar) H_n \left[\left(\frac{\omega}{\hbar} \right)^{1/2} Q \right]}{(\pi\hbar)^{1/4} (2^n n!)^{1/2}}$$

Produsul dintre primul termen din prima paranteză dreaptă și funcția Ψ_n și derivata $\partial/\partial Q$ din factorul exponențial al lui Ψ_n se anulează. Având în vedere și relația de recurență

$$\frac{\partial H_n(\xi)}{\partial \xi} = 2nH_{n-1}(\xi)$$

se obține prima ecuație (12.14). În același mod se obține și cea de a doua ecuație. Starea cristalului descrisă de Hamiltonianul (12.3) în reprezentarea Q este descrisă cu ajutorul unui produs simetric de funcții ale oscilatorului (12.4a), fiecare funcție fiind caracterizată prin numărul cuantic $n \equiv n_{qk}$. Fononii de un anumit tip sunt indiscernabili din punct de vedere cuantic astfel că starea oscilatorie a cristalului este descrisă complet de numărul de fononi. O astfel de metodă de descriere a sistemului de particule identice în mecanica cuantică este cunoscută sub numele de a doua cuantificare. Operatorii a și a^+ introduși mai înainte acționează direct asupra numerelor de ocupare și sunt operatori în reprezentarea cuantificării a doua. Operatorul a^+ crește numărul n al fononilor cu 1 și se numește operator de generare iar operatorul a scade numărul n al fononilor cu 1 și se numește operator de anihilare. Substituind în relația de comutare (12.2) pe Q și $P = \dot{Q}$ în funcție de a și a^+ , din (12.13) se obține

$$aa^+ - a^+a = [a, a^+] = 1 \quad (12.15)$$

sau, mai general,

$$[a_k(\vec{q}), a_{k'}^+(\vec{q}')] = \delta_{kk'} \delta_{qq'} \quad (12.16)$$

Utilizând (12.13) Hamiltonianul (12.3) se scrie

$$H(a) = \sum_{kq} \frac{\hbar\omega_k}{2} [aa^+ + a^+a] \quad (12.17)$$

Având în vedere (12.16) se mai poate scrie

$$H(a) = \sum_{kq} \hbar \omega_k \left[a^+ a + \frac{1}{2} \right] \quad (12.18)$$

Valorile proprii ale operatorului $a^+ a$ sunt numerele de fononi n_{kq} din stările $(\vec{q}, k)$, ceea ce se poate verifica prin utilizarea operațiilor (12.14)

$$a^+ a \Psi_n = a^+ \sqrt{n} \Psi_{n-1} = n \Psi_n \quad (12.19)$$

Prin urmare, prin acțiunea operatorului (12.18) asupra funcției Ψ_n se obține

$$E = \sum_{kq} \hbar \omega_k(\vec{q}) \left[n_{kq} + \frac{1}{2} \right] \quad (12.20)$$

rezultat care coincide cu (12.6). Elementele de matrice ale operatorilor de anihilare și generare sunt

$$\begin{aligned} \langle n' | a | n \rangle &= \begin{cases} \sqrt{n}, & n' = n - 1 \\ 0, & \text{in rest} \end{cases} \\ \langle n' | a^+ | n \rangle &= \begin{cases} \sqrt{n+1}, & n' = n + 1 \\ 0, & \text{in rest} \end{cases} \end{aligned} \quad (12.21)$$

Cuasiparticulele ai căror operatori de generare și anihilare satisfac relațiile de comutare (12.15) se numesc cuasiparticule Bose sau bosoni. Ele sunt descrise la echilibru termic cu ajutorul statisticii Bose. Așa cum am amintit și amî înainte, fononii sunt bosoni.

5.13. Fononii acustici de unde lungi în aproximația unui mediu continuu izotrop

Considerăm unde armonice într-un cristal în aproximația lui Debye, a unui mediu continuu. Această aproximație este valabilă atunci când lungimea de undă a undelor este mult mai mare decât constanta rețelei cristaline deoarece numai în acest caz propagarea undelor nu "simte" natura discretă a structurii cristaline. În cazul undelor acustice de unde lungi aproximația mediului continuu este echivalentă cu aplicarea teoriei elasticității. Ecuația de mișcare a unui mediu

continuu izotrop și omogen în absența unor forțe de acțiune în volum este de forma (cap.al IV-lea)

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\mu + \lambda) \text{grad div} \vec{u} + \mu \nabla^2 \vec{u} \quad (13.1)$$

ρ este densitatea constantă a mediului continuu omogen, $\vec{u}(\vec{r}, t)$ este vectorul deplasare al mediului din punctul $\vec{r}$ la momentul t , μ și λ sunt coeficienții Lamé. În teoria elasticității se arată că $\delta \equiv \text{div} \vec{u}$ este variația relativă a volumului $\Delta V/V$ în punctul $\vec{r}$ și $\theta = (1/2) \nabla \times \vec{u}$ este unghiul de rotație al elementului de volum (luat ca întreg) în punctul $\vec{r}$. Aplicând operatorul divergență ambilor membri din (13.1) obținem ecuația undelor pentru compresibilitatea δ

$$\frac{\partial^2 \delta}{\partial t^2} = v_l^2 \nabla^2 \delta \quad (13.2)$$

unde $v_l = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ este viteza de propagare a undelor de compresie. Pentru obținerea ecuației (13.2) am utilizat relațiile

$$\text{div} \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\text{div} \vec{u}), \quad \text{div grad} \equiv \nabla^2, \quad \text{div} \nabla^2 \vec{u} = \nabla^2 \text{div} \vec{u}$$

Aplicând operatorul rotor ambilor membri ai ecuației (13.1) obținem ecuația undelor pentru unghiul de torsiune θ

$$\frac{\partial^2 \vec{\theta}}{\partial t^2} = v_t^2 \nabla^2 \vec{\theta} \quad (13.3)$$

unde $v_t = \sqrt{\mu/\rho}$ este viteza de propagare a undelor de torsiune. Am folosit egalitatea $\text{rotor grad} \equiv 0$. Se poate arăta ușor că $v_l > v_t$ ceea ce se explică prin aceea că rezistența elastică la compresie este mai mare decât cea la răsucire. Să demonstrăm acum că undele de compresie sunt longitudinale iar cele de torsiune sunt transversale. Considerăm o undă plană care se propagă în direcția axei x (aceasta evident nu introduce nici o restricție asupra cazului general)

$$\vec{u} = \vec{A} \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right)$$

unde $\vec{A}$ este amplitudinea (constantă), ν este frecvența și λ este lungimea de undă. Avem

$$\delta = \text{div} \vec{u} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = -A_x \frac{2\pi}{\lambda} \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (13.4)$$

$$\vec{\theta} = \frac{1}{2} \nabla \times \vec{u} = -A_y \vec{j}_o \left(\frac{\pi}{\lambda} \right) \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) + A_z \vec{k}_o \left(\frac{\pi}{\lambda} \right) \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (13.5)$$

unde $\vec{j}_o, \vec{k}_o$ sunt versorii în direcțiile axelor y și, respectiv, z . Din relațiile (13.4) și (13.5) rezultă direct că undele de compresie δ sunt longitudinale ($A_y = A_z = 0$) iar undele de torsiune, θ , sunt transversale ($A_x = 0$). Unda de compresie longitudinală δ (13.4) și undele de torsiune transversale θ_y și θ_z (13.5) sunt analogul din mediul continuu ale celor trei ramuri acustice ale oscilațiilor atomilor într-un cristal; se poate spune că v_l și v_t sunt vitezele longitudinală și, respectiv, transversală ale sunetului. Pentru acest caz am găsit funcția de distribuție după frecvențe $g(\omega)$ (9.9) care dă numărul de vibrații pe intervalul unitate de frecvențe ω . Ecuația undelor (13.2) pentru funcția scalară δ este similară cu ecuația (13.3) pentru fiecare componentă a vectorului de torsiune $\vec{\theta}$ așa că este suficient să ne referim numai la ecuația (13.2). Considerăm undele δ într-un cub cu latura L . Considerăm axele x, y, z orientate de-a lungul muchiilor cubului. Alegem condițiile de frontieră $\delta = 0$ pe toate fețele cubului $x = y = z = 0$ și $x = y = z = L$. Alegerea condițiilor de frontieră nu prezintă mare importanță dacă lungimea de undă este mică în comparație cu L . În particular nu se schimbă nimic dacă cerem ca pe fețele cubului să se anuleze tensiunile mecanice în locul compresiei δ (suprafețe libere). Luăm soluția ecuației (13.2) de forma

$$\delta = A \sin \omega t \sin ax \sin by \sin cz \quad (13.6)$$

unde A este amplitudinea, ω este pulsația (frecvența circulară) și a, b, c sunt constante. Substituind (13.6) în (13.2) se obține

$$\omega = v_l \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \quad (13.7)$$

Pentru a fi satisfăcute condițiile de frontieră trebuie să luăm

$$aL = n_1\pi, \quad bL = n_2\pi, \quad cL = n_3\pi \quad (13.8)$$

unde n_1, n_2, n_3 sunt numere întregi pozitive sau zero (numerele negative dau aceleași oscilații dar cu faza schimbată cu π). Substituind (13.7) în (13.6) se obține

$$\omega = \frac{\pi v_l}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \quad (13.9)$$

La fiecare set de 3 numere n_i există o oscilație normală distinctă cu frecvența definită de (13.9). Dacă n_1, n_2, n_3 sunt mari, adică dacă lungimea de undă este mult mai mică decât L atunci dependența lui ω de n_i este cuasicontinuă. În acest caz se poate vorbi de numărul de vibrații din intervalul de frecvență $[\omega, \omega + d\omega]$. Introducem mărimea

$$R^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \quad (13.10)$$

astfel că (13.9) se scrie

$$\omega = \frac{\pi v_l}{R} \quad (13.11)$$

În Fig. 5.18 se reprezintă un sistem de coordonate carteziene cu întregii n_1, n_2, n_3 marcați pe axe.

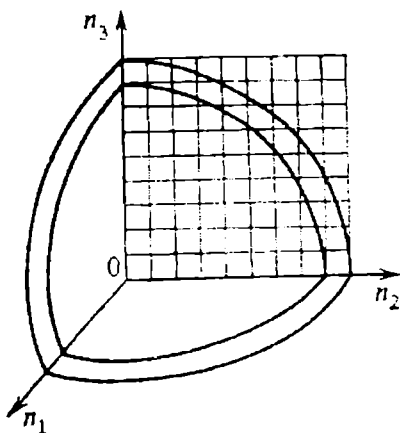


Fig. 5.18

Fiecărui nod al rețelei cubice desenată pe Fig. 5.18 (de fapt pentru simplitate este desenată rețeaua într-un plan) îi corespunde un vector de poziție $\mathbf{r}$ definit de numerele n_1, n_2, n_3 . Fiecărui nod îi corespunde o vibrație distinctă (13.6) cu frecvența (13.9). Să găsim numărul de vibrații din intervalul $[\omega, \omega + d\omega]$ pentru n_i mare. Din (13.10) și (13.11) rezultă că acest număr este egal cu numărul de noduri ale rețelei din interiorul stratului sferic ($R, R + dR$) din octantul sistemului de coordonate. Deoarece volumul unei celule cubice este egal cu unitatea acest număr este egal cu volumul stratului sferic. Astfel numărul de vibrații longitudinale în intervalul de frecvență $(\omega, \omega + d\omega)$ este

$$g_l(\omega)d\omega = \frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{V}{2\pi^2 v_l^3} \omega^2 d\omega \quad (13.12)$$

unde am luat în considerare (13.11). $V = L^3$ este volumul corpului. Considerații similare se aplică asupra celor două componente ale vectorului $\vec{\theta}$ care satisfac ecuația (13.3) astfel că numărul vibrațiilor transversale în intervalul $(\omega, \omega + d\omega)$ este

$$g_t(\omega)d\omega = \frac{2V}{2\pi^2 v_t^3} \omega^2 d\omega \quad (13.13)$$

unde factorul 2 de la numărător reflectă existența a două componente în unda transversală (13.5). Funcția totală de distribuție după frecvențe este

$$g(\omega) = g_l(\omega) + g_t(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \omega^2 \quad (13.14)$$

unde viteza v_o este determinată de

$$\frac{1}{v_o^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$$

adică $1/v_o^3$ este media inverselor cuburilor vitezelor longitudinală și transversală. Prin urmare, în aproximația mediului continuu (Debye) funcția de distribuție a vibrațiilor acustice $g(\omega)$ este proporțională cu ω^2 .

5.14. Vibrațiile optice de unde lungi în aproximația mediului continuu izotrop

Această problemă a fost studiată de K. Huang în 1950. Considerăm un cristal ionic în care fiecare celulă unitate conține doi ioni cu sarcinile efective $\pm e^*$, de semne opuse și masele m_1 și, respectiv, m_2 . În cazul vibrațiilor optice de unde lungi ionii din toate celulele vibrează în același fel, astfel că este suficient să studiem mișcarea ionilor dintr-o singură celulă. Notând cu $\bar{u}_1, \bar{u}_2$ deplasările din pozițiile de echilibru ale ionilor pozitiv și, respectiv, negativ ecuațiile de mișcare ale acestora sunt

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 \bar{u}_1}{dt^2} + \beta(\bar{u}_1 - \bar{u}_2) &= e^* \bar{E}_l \\ m_2 \frac{d^2 \bar{u}_2}{dt^2} + \beta(\bar{u}_2 - \bar{u}_1) &= -e^* \bar{E}_l \end{aligned} \quad (14.1)$$

β este constanta elastică, $\bar{E}_l$ este câmpul electric local care este compus din câmpul electric extern și câmpul dat de ceilalți ioni asupra ionului considerat. Împărțind prima ecuație prin m_1 , cea de a doua ecuație prin m_2 și scăzându-le una din alta se obține

$$m_r \frac{d^2 \bar{s}}{dt^2} + \beta \bar{s} = e^* \bar{E}_l \quad (14.2)$$

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \bar{s} = \bar{u}_1 - \bar{u}_2$$

m_r este masa redusă iar $\bar{s}$ este deplasarea relativă a ionului pozitiv față de cel negativ. Câmpul electric local într-un cristal cubic este dat de expresia

$$\bar{E}_l = \bar{E} + \frac{\bar{P}}{3\epsilon_0} \quad (14.3)$$

unde $\bar{E}$ este câmpul electric macroscopic și $\bar{P}$ este polarizarea, care este dată de expresia

$$\bar{P} = N[e^*(\bar{u}_1 - \bar{u}_2) + \alpha_1 \bar{E}_l + \alpha_2 \bar{E}_l] = N(e^* \bar{s} + \alpha \bar{E}_l) \quad (14.4)$$

N este numărul de celule pe unitatea de volum din cristal, α_1 și α_2 sunt polarizabilitățile electronice ale celor doi ioni și $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$. Aceasta este aproximația mediului continuu în parte și deoarece folosim conceptul macroscopic de polarizare, P. Eliminând $\vec{E}_l$ din (14.3) și (14.4) se obține

$$\vec{P} = N \frac{e^* \vec{s} + \alpha \vec{E}}{1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_o}} \quad (14.5)$$

Pentru a elimina pe α (care nu este o mărime măsurabilă direct) din expresia polarizabilității folosim expresia inducției electrice

$$\vec{D} = \epsilon_o \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_o \epsilon \vec{E} \quad (14.6)$$

de unde

$$\vec{P} = \epsilon_o (\epsilon - 1) \vec{E} \quad (14.7)$$

În cazul câmpului electric de înaltă frecvență ($\omega \rightarrow \infty$) ionii sunt incapabili să urmărească câmpul electric, astfel că $s \rightarrow 0$. Punând $s = 0$ în (14.5) și $\epsilon = \epsilon_\infty$ în (14.7), eliminăm pe $\vec{P}$ din (14.5). Obținem astfel expresia polarizabilității

$$\alpha = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\frac{N}{3\epsilon_o} (\epsilon_\infty + 2)} \quad (14.8)$$

Substituind această valoare a lui α în (14.5) rezultă

$$\vec{P} = N \frac{e^* (\epsilon_\infty + 2)}{3} + \epsilon_o (\epsilon_\infty - 1) \vec{E} \quad (14.9)$$

Substituind această valoare a lui $\vec{P}$ în (14.3) și eliminând $\vec{E}_l$ din (14.2) se obține

$$m_r \frac{d^2 \vec{s}}{dt^2} + m_r \omega_o^2 \vec{s} = \frac{e^* (\epsilon_\infty + 2)}{3} \vec{E} \quad (14.10)$$

$$\omega_o^2 = \frac{\beta}{m_r} - \frac{Ne^2(\epsilon_\infty + 2)}{9m_r\epsilon_o}$$

Introducem deplasarea normată

$$\vec{w} = \sqrt{Nm_r} \vec{s} \quad (14.11)$$

și substituind în (14.10) și (14.9) obținem

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \vec{w}}{dt^2} + \omega_o^2 \vec{w} &= \sqrt{\frac{N}{m_r}} e \cdot \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \vec{E} \\ \vec{P} &= \sqrt{\frac{N}{m_r}} e \cdot \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \vec{w} + \epsilon_o (\epsilon_\infty - 1) \vec{E} \end{aligned} \quad (14.12)$$

Introducem valoarea statică $\epsilon(0)$ a constantei dielectrice (la camp electric constant $\omega = 0$) și obținem din (14.7) și (14.12b)

$$\epsilon(0) - \epsilon_\infty = \frac{N}{m_r} e^2 \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{9\omega_o^2 \epsilon_o} \quad (14.13)$$

Din aceasta găsim mărimea $(N/m_r) e^2$ pe care o introducem în ecuațiile (9.12) și obținem

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \vec{w}}{dt^2} + \omega_o^2 \vec{w} &= \omega_o \sqrt{\epsilon_o [\epsilon(0) - \epsilon_\infty]} \vec{E} \\ \vec{P} &= \omega_o \sqrt{\epsilon_o [\epsilon(0) - \epsilon_\infty]} \vec{w} + \epsilon_o (\epsilon_\infty - 1) \vec{E} \end{aligned} \quad (14.14)$$

Pentru a determina caracterul mișcării ionilor luăm

$$\vec{w} = \vec{w}_l + \vec{w}_i \quad (14.15)$$

unde

$$\nabla \vec{w}_l = 0; \quad \nabla \times \vec{w}_i = 0 \quad (14.16)$$

Este cunoscut faptul că un vector arbitrar $\vec{w}$ poate fi reprezentat ca o sumă dintre un vector solenoidal, $\vec{w}_l$ și un vector nerotațional $\vec{w}_i$; această reprezentare este totdeauna posibilă și este unică. În absența unor sarcini libere

$$\nabla \vec{D} = \varepsilon_o \nabla \vec{E} + \nabla \vec{P} = 0 \quad (14.17)$$

Substituind pe $\vec{P}$ din (14.14b) și utilizând (14.15) și (14.16) se obține

$$\nabla \vec{E} + \frac{\omega_o}{\varepsilon_\infty} \sqrt{\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o}} \nabla \vec{w}_l = 0 \quad (14.18)$$

Rezultă

$$\vec{E} = -\frac{\omega_o}{\varepsilon_\infty} \sqrt{\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o}} \vec{w}_l \quad (14.19)$$

Substituind (14.15) și (14.19) în (14.14a) se obține

$$\frac{d^2}{dt^2} (\vec{w}_l + \vec{w}_i) + \omega_o^2 \vec{w}_l + \omega_o^2 \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty} \vec{w}_l = 0 \quad (14.20)$$

Separând partea solenoidală de cea nerotațională rezultă

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \vec{w}_l}{dt^2} + \omega_o^2 \vec{w}_l &= 0 \\ \frac{d^2 \vec{w}_l}{dt^2} + \omega_o^2 \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty} \vec{w}_l &= 0 \end{aligned} \quad (14.21)$$

Dacă reprezentăm $\vec{w}_l, \vec{w}_i$ sub forma unor unde plane de forma $\vec{A} \exp[i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)]$ determinăm din (14.21) frecvențele (circulare) corespunzătoare, $\omega_l = \omega_o$ și $\omega_i = [\varepsilon(0)/\varepsilon_\infty]^{1/2} \omega_o$. Pe de altă parte, dacă substituim în (14.16) expresia unei unde plane se obține

$$\begin{aligned} \nabla \vec{w}_l &= \nabla \{ \vec{A}_l \exp[i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)] \} = \vec{A}_l \cdot \vec{q} \exp[i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)] = 0 \\ \nabla \times \vec{w}_l &= \nabla \times \{ \vec{A}_l \exp[i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)] \} = \vec{A}_l \times \vec{q} \exp[i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)] = 0 \end{aligned} \quad (14.22)$$

de unde rezultă că $\vec{A}_l \perp \vec{q}$ și $\vec{A}_l \parallel \vec{q}$ adică unda solenoidală $\vec{w}_l$ este transversală iar unda nerotațională $\vec{w}_l$ este longitudinală. Din expresiile frecvențelor se obține relația Lyddane–Sachs–Teller

$$\frac{\omega_l}{\omega_t} = \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty}} \quad (14.23)$$

În accord cu (14.13) $\varepsilon(0) > \varepsilon_\infty$ astfel că frecvența undelor longitudinale ω_l este mai mare decât frecvența undelor transversale ω_t care este analogul relației $v_l > v_t$ din cazul undelor acustice. Deoarece este mai ușor de determinat experimental ω_t relația (14.23) servește pentru determinarea lui ω_l atunci când se cunoaște ω_t .

PROPRIETĂȚILE TERMICE

6.1. Frecvența și temperatura Debye în rețelele tridimensională, bidimensională și unidimensională

La valori mici ale vectorului de undă $\vec{q}$, am văzut în capitolul precedent că pentru ramura acustică se consideră că pulsația (frecvența unghiulară) este dată de expresia

$$\omega_{qk} = v_{qk}(\theta_q, \phi_q)q, \quad k = 1, 2, 3 \quad (1.1)$$

unde $v_{qk}(\theta_q, \phi_q)$ este viteza sunetului, care, în general depinde nu numai de numărul ramurii ci și de direcția vectorului $\vec{q}$ care este dată de unghiurile polare θ_q și ϕ_q . Aproximația Debye admite că această lege de dispersie (1.1) pentru ramurile acustice este valabilă în întreaga zonă Brillouin. Numărul celulelor unitate din cristal fiind foarte mare se poate considera că $\vec{q}$ variază cuasicontinuu. În acest caz, pe baza ipotezei lui Debye, pentru fononii acustici se poate considera că și frecvența unghiulară a oscilațiilor variază cuasicontinuu de la $\omega = 0$ la $\omega = \omega_{\max} \equiv \omega_D$.

6.1.1. Rețeaua tridimensională

Frecvența maximă, ω_D , numită frecvența Debye, se găsește din condiția ca numărul total de oscilații acustice să fie egal cu $3N$

$$\sum_{k=1}^3 \int_0^{\omega_D} G(\omega_k) d\omega_k = 3N \quad (1.2)$$

unde $G(\omega_k) = Vg(\omega_k)$ unde $g(\omega_k)$ este dat de relația (9.6). Notând $v_{qk}(\theta_q, \phi_q) \equiv v_{ok}$ rezultă

$$G(\omega_k) = \frac{V}{(2\pi)^3} \omega_k^2 \int_{\Omega_q} \frac{d\Omega_q}{v_{ok}^3}$$

Astfel

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{k=1}^3 \int_{\Omega_q} \frac{d\Omega_q}{v_{ok}^3} \int_0^{\omega_D} \omega_k^2 d\omega_k = 3N$$

Având în vedere că

$$\sum_{k=1}^3 \int_{\Omega_q} \frac{d\Omega_q}{v_{ok}^3} = \frac{12\pi}{v_o^3}$$

este o medie după unghiuri a vitezei sunetului în cristal, se obține

$$\frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega_D^3}{v_o^3} = 3N$$

de unde rezultă frecvența Debye

$$\omega_D = v_o \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_o} \right)^{1/3} \quad (1.3)$$

unde $\Omega_o = V/N$ este volumul celulei unitate. Acestei frecvențe îi corespunde în spațiul $\vec{q}$ o valoare maximă a modulului vectorului de undă

$$q_D = \frac{\omega_D}{v_o} = \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_o} \right)^{1/3} \quad (1.4)$$

Notând cu a constanta rețelei pentru un cristal cubic, $\Omega_o = a^3$, astfel că

$$q_D = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{a} \quad (1.4a)$$

Rezultă pentru lungimea de undă minimă a undelor acustice $\lambda_{\min} = 2\pi/q_D \sim a$. Zona Brillouin a unui cristal cubic are forma unui cub cu latura $2\pi/a$, astfel că valorile maxime ale componentelor ortogonale ale lui $\vec{q}$ sunt egale cu π/a . În aproximația Debye zona Brillouin, care este domeniul corect de integrare în spațiul $\vec{q}$, se înlocuiește cu un domeniu sferic de rază q_D (1.4). Fiecărei celule din

spațiul $\bar{q}$ îi corespunde un oscilator (pentru un mod de vibrație L sau T). Numărul de oscilatori din cristal este egal cu volumul V al cristalului împărțit prin volumul celulei unitate primitive Ω_o , care este egal cu a^3 în cazul rețelei cubice simple. Numărul de celule din spațiul $\bar{q}$ cuprins în sfera de rază q_D este egal cu volumul sferei, $4\pi q_D^3/3$, împărțit la volumul unei stări $(2\pi)^3/V$, adică

$$\frac{(4\pi q_D^3/3)}{(2\pi)^3/V} = \frac{V}{\Omega_o}$$

de unde se obține pe o cale mai simplă relația (1.4). Înlocuind pe q_D în relația de dispersie $\omega_D = v_o q_D$ se obține relația (1.3). Temperatura Debye, T_D , se calculează din expresia

$$\hbar\omega_D = k_B T_D. \quad (1.5)$$

Deoarece $\omega_D \sim v_o/a \sim 10^3 \text{ m/s.} / 10^{-10} \text{ m} = 10^{13} \text{ Hz}$ și $k_B \sim 10^{-23} \text{ J/K}$ rezultă $T_D \sim 100 \text{ K}$.

6.1.2. Rețeaua bidimensională

Pentru calculul frecvenței Debye se procedează în mod analog cu cazul tridimensional. Atunci când este valabilă relația de dispersie $\omega = v_o q$, asimilăm prima zonă Brillouin cu un cerc de rază q_D . Pentru o rețea plană de forma unui pătrat cu latura L (care face parte dintr-o rețea planară infinită) și cu celula unitate primitivă de formă pătrată, cu constanta rețelei a, volumul unei stări în spațiul $\bar{q}$ este $(2\pi/L)^2$ (în cazul când se aplică condițiile de periodicitate Born–Karman) iar numărul de stări cuprins într-o coroană circulară limitată de cercurile de rază q și q + dq este

$$G(q)dq = \frac{2\pi q dq}{(2\pi/L)^2} = L^2 \frac{q dq}{2\pi} = L^2 g(q)$$

Având în vedere relațiile

$$g(\omega) d\omega = g(q) dq ; \quad \omega = v_o q$$

se obține pentru densitatea de moduri de oscilație $g(\omega)$ pe intervalul unitate de frecvență și pe unitatea de suprafață, expresia

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi v_o^2} \omega \quad (1.6)$$

Dacă atomii se mișcă perpendicular pe plan atunci avem oscilații transversale (o singură ramură). Pentru a găsi frecvența Debye a oscilațiilor transversale pentru rețeaua planară scriem

$$L^2 \int_0^{\omega_t} g_t(\omega_t) d\omega_t = N \quad (1.7)$$

unde $g_t(\omega_t)$ este dată de (1.6) în care frecvența $\omega \equiv \omega_t$, frecvența oscilațiilor transversale. Rezultă

$$\omega_{Dt} = v_{ot} \sqrt{\frac{4\pi}{A_o}} = v_{ot} \sqrt{4\pi n_s} = \frac{v_{ot}}{L} \sqrt{4\pi N} \quad (1.8)$$

Indicele t se referă la modurile de undă transversale. A_o este aria celulei unitate primitive iar $n_s = 1/A_o$ este numărul de celule primitive pe unitatea de suprafață. Dacă atomii sunt forțați să se miște numai în planul rețelei atunci avem o ramură transversală, a cărei frecvență Debye este dată de (1.8) (cu mențiunea că acum această undă transversală se găsește în planul rețelei) și o ramură longitudinală. Pentru undele longitudinale se poate scrie

$$L^2 \int_0^{\omega_{Dl}} g_l(\omega_l) d\omega_l = N \quad (1.9)$$

de unde

$$\omega_{Dl} = v_{ol} \sqrt{\frac{4\pi}{A_o}} = v_{ol} \sqrt{4\pi n_s} \quad (1.10)$$

Deoarece există diferență între vitezele sunetului transversală și longitudinală există o frecvență Debye transversală și o frecvență Debye longitudinală și temperaturile Debye corespunzătoare.

Rescriem (1.8) și (1.10) sub forma

$$\frac{\omega_{Dt}^2}{v_{ot}^2} = 4\pi n_s; \quad \frac{\omega_{Dl}^2}{v_{ol}^2} = 4\pi n_s$$

De unde

$$\frac{\omega_{Dt}^2}{v_{ot}^2} + \frac{\omega_{Dl}^2}{v_{ol}^2} = 2.4\pi n_s \quad (1.11)$$

Notând viteza medie a sunetului pentru cazul când atomii se mișcă numai în planul rețelei

$$\frac{2}{v_o^2} = \frac{1}{v_{ot}^2} + \frac{1}{v_{ol}^2}$$

și admițând că $\omega_{Dt} = \omega_{Dl} = \omega_D$ se obține din (1.11)

$$\omega_D = v_o \sqrt{4\pi n_s} \quad (1.12)$$

Această relație poate fi obținută și folosind relația (1.2) unde $G(\omega_k)$ este dat de expresia (7.10)

$$G(\omega_k) = \frac{L^2}{4\pi^2} \oint \frac{dl}{|\nabla_q \omega_k|} = \frac{L^2}{4\pi^2} \omega_k \oint \frac{d\phi}{v_{ok}^2}$$

unde $dl = qd\phi$ este elemental de volum din spațiul $\vec{q}$. Scriind pentru cazul când atomii se mișcă numai în planul rețelei

$$\sum_{k=1}^2 \int \frac{d\phi}{v_{ok}^2} = \frac{4\pi}{v_o^2}$$

(1.2) devine

$$\frac{2L^2}{2\pi v_o^2} \int_0^{\omega_D} \omega d\omega = 2N$$

De unde rezultă relația (1.11). Am neglijat dependența de ramura k a lui ω . Din relația $\omega_D = qv_D$ se obține

$$q_D = \sqrt{4\pi n_s} \quad (1.13)$$

care este expresia modulului vectorului de undă Debye în cazul rețelei planare. Această expresie se poate obține și pe cale directă după cum urmează. În cercul de rază q_D , cu aria $S = \pi q_D^2$ se găsesc N celule unitate primitive de arie $(2\pi/L)^2$. Aria S a cercului Debye este identică cu aria primei zone Brillouin. Cum fiecărei celule primitive din spațiul q îi corespunde un oscilator, rezultă că N reprezintă, de asemenea, numărul de celule unitate primitive din spațiul direct adică $N = L^2/A_o$. Prin urmare

$$\pi q_D^2 = \frac{L^2}{A_o} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2$$

de unde rezultă relația (1.12). Folosind relația $\omega_D = qv_o$ se obține expresia (1.12).

6.1.3. Rețeaua unidimensională

Considerăm o rețea unidimensională simplă de lungime L și constanta rețelei a . Undele de vibrație ale atomilor sunt de forma

$$u(x) = A \exp [i (qx - \omega t)] \quad (1.14)$$

Vom deduce expresia densității de stări în două cazuri: (a) sunt aplicabile condițiile de periodicitate Born–Karman $u(x + L) = u(x)$ (lanțul de lungime L face parte dintr-un lanț infinit), (b) lanțul de atomi este fixat la capete și sunt satisfăcute condițiile de frontieră $u(x) = 0$, $u(L) = 0$. În cazul (a), când sunt aplicabile condițiile de ciclicitate Born–Karman, folosind (1.14) rezultă $\exp(iqL) = 1$ de unde se obțin valorile discrete ale lui $q_n = (2\pi/L)n$, unde n este un număr întreg pozitiv sau negativ, sau zero. Lungimea unei stări în spațiul q este $\Delta q = 2\pi/L$. Undele de vibrație (care sunt unde acustice longitudinale) sunt unde progresive iar q ia valori în intervalul $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$. În cel de al doilea caz, (b), condiția de frontieră $u(0) = 0$ impune asocierea la unda incidentă (1.14) o undă reflectată de forma $B \exp [-i (qx + \omega t)]$. Scriind deci

$$u(x) = A \exp [i(qx - \omega t)] + B \exp [-i(qx + \omega t)] = 0$$

rezultă $A = -B$, și prin urmare

$$u(x) = A \exp[i(qx - \omega t)] - A \exp[i(-qx - \omega t)] = 2Ai \sin(qx) \exp(i\omega t) \quad (1.15)$$

Aplicând acestei funcții cea de a doua condiție de frontieră $u(L) = 0$ se obține $\sin(qL) = 0$ de unde valorile discrete ale lui q sunt $q_n = (\pi/L) n$. În acest caz n ia numai valori întregi pozitive (așa cum rezultă din condiția de normare). Lungimea unei stări în spațiul q este $\Delta q = \pi/L$. În acest caz se stabilesc în lanțul de atomi unde staționare de forma (1.15) iar q ia valori cuprinse în intervalul $0 \leq q \leq \pi/a$. Numărul de stări cuprinse în intervalul dq este

$$G(q)dq = \frac{dq}{\Delta q}$$

de unde $G(q) = L/2\pi$ în cazul (a) când $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ și $G(q) = L/\pi$ în cazul (b) când $0 \leq q \leq \pi/a$. Scriind $G(\omega) d\omega = 2 G(q) dq$ în cazul (a) se obține $G(\omega) = 2G(q) dq/d\omega$; factorul 2 se introduce deoarece q ia atât valori pozitive cât și negative. În cazul (b) $G(\omega) d\omega = G(q) dq$. În aproximația Debye, rezultă în ambele cazuri.

$$G(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_o} \quad (1.16)$$

Se obține aceeași valoare în ambele cazuri deoarece $d\omega/dq$ în cazul (a) este de două ori mai mare decât în cazul (b).

În ambele cazuri numărul de valori posibile ale lui q este $N = L/a$. Frecvența Debye se găsește din condiția

$$\int_0^{\omega_D} G(\omega) d\omega = N$$

de unde

$$\omega_D = \frac{\pi v_o}{a} \quad (1.17)$$

iar temperature T_D corespunzătoare se determină din relația (1.5). Modulul vectorului de undă $q_D = \pi/a$, valoare ce se obține din (1.17) și relația lui Debye $\omega_D = v_o q_D$. Această valoare a vectorului de undă se poate găsi și pe cale directă. În

cazul (a) în intervalul $2q_D$ sunt cuprinse N celule unitate primitive de lungime $2\pi/L$. Numărul de celule primitive este egal cu numărul de oscilatori $N = L/a$. Prin urmare

$$2q_D = \frac{L}{a} \cdot \frac{2\pi}{L}; \quad q_D = \frac{\pi}{a}$$

În cazul (b) în intervalul q_D se găsesc N celule primitive de lungime π/L . Prin urmare,

$$q_D = \frac{L}{a} \cdot \frac{\pi}{L} = \frac{\pi}{a}$$

Introducând această valoare a lui q_D în relația $\omega_D = v_o q_D$ se obține valoarea lui ω_D dată de (1.17). În Tabela 6.1 se prezintă temperaturile Debye ale materialelor corespunzătoare elementelor din Tabelul periodic (acolo unde există aceste valori determinate experimental).

Tabela 6.1

El	T_D , K	El	T_D , K	El	T_D , K	El	T_D , K
Am	121	Eu	118	Na	157	Sm	169
Ar	92	Fe	477	Nb	276	Sn	199
Ag	227	Ga	325	Nd	163	Sr	147
Al	433	Ge	373	Ne	74,6	Ta	245
As	282	Gd	182	Ni	477	Tb	176
Au	162	H	122	Np	259	Te	152
Ba	111	He	34 – 108	Os	467	Th	160
Be	1481	Hf	252	Pa	185	Ti	420
Bi	120	Hg	72	Pb	105	Tl	78,5
B	1480	Ho	190	Pd	271	Tm	200
C (gr)	412	I	109	Pr	152	U	248
C (dia)	2250	In	112	Pt	237	V	399
Ca	229	Ir	420	Pu	206	W	383
Cd	210	K	91,1	Rb	56,5	Xe	64,0
Ce	179	Kr	71,9	Re	416	Y	248
Co	460	La	150	Rh	512	Yb	118
Cr	606	Li	344	Ru	555	Zn	329
Cs	40,5	Lu	183	Sb	220	Zr	290
Cu	347	Mg	403	Sc	346		
Dy	183	Mn	409	Se	153		
Er	188	Mo	423	Si	645		

6.2. Numărul fononilor din cristal

În acest paragraf vom prezenta calculul numărului total de fononi din cristal folosind pentru fononii acustici aproximația Debye (1.1) iar pentru fononii optici legea de dispersie

$$\omega_k(\vec{q}) \approx \omega_k(0) = \text{const}$$

unde k este numărul ramurii de oscilație. Numărul mediu de fononi aflați într-o stare dată ($k, \vec{q}$) la o temperatură T de echilibru este dat de funcția de distribuție a lui Planck (5.12.8). Numărul total de fononi, în aproximația armonică, este

$$N_f = N_f^{ac} + N_f^{op} \quad (2.1)$$

unde

$$N_f^{ac} = \sum_{k=1}^3 \sum_q n_k(\vec{q}, T) \quad (2.2)$$

este numărul fononilor acustici și

$$N_f^{op} = \sum_{k=4}^{3s} \sum_q n_k(\vec{q}, T) \quad (2.3)$$

este numărul fononilor optici. Am scris $n_{qk} \equiv n_k(\vec{q}, T)$.

6.2.1. Rețeaua tridimensională

Vom arăta mai întâi că este satisfăcută relația

$$\sum_q F(\omega_q) = \int F(\omega_q) G(\omega_q) d\omega_q \quad (2.4)$$

unde $F(\omega)$ este o funcție care depinde numai de frecvență. Pentru aceasta ne amintim că variația elementară a lui q_i este

$$\Delta \tau_q = \Delta q_1 \cdot \Delta q_2 \cdot \Delta q_3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

unde $V = L_1 L_2 L_3$ este volumul cristalului. Numărul total N al atomilor din cristal este atât de mare încât vectorul $\vec{q}$ se poate considera cuasicontinuu. Pentru o funcție $f(\vec{q})$, regulată, sumarea după $\vec{q}$ se poate transforma într-o integrală

$$\sum_q f(\vec{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_q f(\vec{q}) \Delta\tau_q \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\vec{q}) d\vec{q}$$

Dacă avem o funcție $F(\omega_q)$ atunci

$$\begin{aligned} \sum_q F(\omega_q) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_q F(\omega_q) \frac{\Delta\tau_q}{\Delta\omega_q} \Delta\omega_q \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \iint F(\omega_q) \frac{d\tau_q}{d\omega_q} d\omega_q = \\ &= \int F(\omega_q) \left[\int \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d\tau_q}{d\omega_q} \right] d\omega_q \end{aligned}$$

de unde, utilizând definiția lui $G(\omega)$ se obține egalitatea (2.4). Prin urmare (2.2) devine

$$N_f^{ac} = \int_0^{\omega_D} n(\omega, T) G(\omega) d\omega \quad (2.5)$$

Am omis indicele q . Substituind (5.12.8) și (5.9.9) în (2.5) se obține

$$N_f^{ac} = \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} \quad (2.6)$$

Efectuăm schimbarea de variabilă $\hbar\omega / k_B T = x$

$$N_f^{ac} = 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (2.6a)$$

unde T_D este temperatura Debye definită de (1.5). Expresia de mai sus reprezintă funcția Debye care are forma generală

$$D_s \left(\frac{T_D}{T} \right) = \frac{s}{\left(\frac{T_D}{T} \right)^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^s dx}{e^x - 1} \quad (2.6b)$$

Această funcție este tabelată. Așadar

$$N_f^{ac} = 3ND_2 \left(\frac{T_D}{T} \right) \quad (2.7)$$

Vom examina forma acestei expresii la temperaturi joase, $T \ll T_D$ și la temperaturi înalte $T \gg T_D$.

Temperaturi joase, $T \ll T_D$.

Funcția Debye se divide în două părți

$$D_2 \left(\frac{T_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \left(\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \int_{T_D/T}^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \right) \quad (2.8)$$

Prima integrală se transformă utilizând dezvoltarea (pentru x mare)

$$\frac{1}{1 - e^{-x}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \quad (2.9)$$

și devine

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \int_0^\infty \frac{x^2 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^\infty x^2 e^{-(n+1)x} dx$$

Efectuând schimbarea de variabilă $z = (n + 1)x$ se obține

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^3} \right] \int_0^\infty z^2 e^{-z} dz$$

unde suma este funcția zeta a lui Riemann, $\zeta(3)$, iar integrala este funcția gamma a lui Euler $\Gamma(3)$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \Gamma(3)\zeta(3) = 2,404 \quad (2.10)$$

În cea de a doua integrală din (2.8) utilizăm, de asemenea, dezvoltarea (2.9) și ne limităm la primii doi termeni

$$\int_{T_D/T}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \approx \int_{T_D/T}^{\infty} x^2 e^{-x} dx + \int_{T_D/T}^{\infty} x^2 e^{-2x} dx$$

Integrând prin părți rezultă

$$- \int_{T_D/T}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} \approx \left[\left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \left(\frac{T_D}{T} \right) + 1 \right] \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \frac{1}{2} \right] \exp\left(-\frac{2T_D}{T}\right)$$

Așadar

$$D_2\left(\frac{T_D}{T}\right) \approx \Gamma(3)\zeta(3)\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 + 3\left(\frac{T}{T_D}\right) \left[1 + \frac{T}{T_D} + \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) + \frac{3}{2}\left(\frac{T}{T_D}\right) \left[1 + \left(\frac{T}{T_D}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{2T_D}{T}\right)$$

Prin urmare, numărul total al fononilor acustici la temperature joase, $T \ll T_D$, este

$$N_f^{ac} \approx 7,212N\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 + 9N\left(\frac{T}{T_D}\right) \left[1 + \frac{T}{T_D} + \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) + \frac{9N}{2}\left(\frac{T}{T_D}\right) \left[1 + \frac{T}{T_D} + \frac{1}{2}\left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{2T_D}{T}\right) \quad (2.11)$$

Temperaturi înalte, $T \gg T_D$

Exponențiala din (2.6b) se aproximează astfel (pentru x foarte mic)

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \approx 1 + x$$

și pentru $s = 2$ se obține

$$D_2\left(\frac{T_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} x dx = \frac{3}{2} \frac{T}{T_D}$$

Așadar, la temperaturi înalte, numărul fononilor acustici este

$$N_f^{ac} = \frac{9N}{2} \frac{T}{T_D} \quad (2.12)$$

Pentru fononii optici, definind temperatura Debye, care corespunde fononilor ramurilor optice, prin relația

$$\hbar\omega_{ok} = k_B T_{ok} \quad (2.13)$$

relația (2.3) devine

$$N_f^{op} = N \sum_{k=4}^{3s} \frac{1}{\exp(T_{ok}/T) - 1} \quad (2.14)$$

La temperaturi joase, $T \ll T_{ok}$, se poate face următoarea aproximație

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{T_{ok}}{T}\right) - 1} = \exp\left(\frac{T_{ok}}{T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nT_{ok}}{T}\right) \approx \exp\left(-\frac{T_{ok}}{T}\right)$$

și

$$N_f^{op} \approx N \sum_{k=4}^{3s} \exp\left(-\frac{nT_{ok}}{T}\right) \quad (2.15)$$

În primă aproximație, la temperaturi joase N_f^{op} se poate negija în comparație cu N_f^{ac} . La temperaturi înalte, $T \gg T_{ok}$, se face dezvoltarea în serie

$$\exp\left(\frac{T_{ok}}{T}\right) \approx 1 + \frac{T_{ok}}{T}$$

și se obține

$$N_f^{op} = NT \sum_{k=4}^{3s} \frac{1}{T_{ok}} \quad (2.16)$$

Numărul total al fononilor (acustici și optici) la temperaturi înalte este direct proporțional cu temperatura

$$N_f = NT \left(\frac{9}{2T_D} + \sum_{k=4}^{3s} \frac{1}{T_{ok}} \right) \quad (2.17)$$

6.2.2. Rețeaua bidimensională

Pentru rețeaua planară considerăm întâi cazul când atomii se mișcă perpendicular pe plan. Pentru rețeaua simplă cu un singur atom pe celula unitate, avem în acest caz numai un mod de oscilație acustic transversal. Numărul fononilor este dat de relația (2.5) în care $G(\omega) = L^2 g(\omega)$, unde $g(\omega)$ este dată de relația (1.6)

$$N_f^{ac} = \int_0^{\omega_D} n(\omega, T) G(\omega) d\omega = \frac{L^2}{2\pi v_o^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega d\omega}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1}$$

Facem substituția $x = \hbar\omega / k_B T$ și având în vedere expresia (1.8) a frecvenței Debye pentru rețeaua planară rezultă

$$N_f^{ac} = 2N \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 \int_0^{T_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \quad (2.18)$$

La temperature joase $x \gg 1$, $T_D/T \rightarrow \infty$, astfel că integrala din relația (2.18) este egală cu unitatea și

$$N_f^{ac} \approx 2N \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 \quad (2.19)$$

La temperaturi înalte, $x \ll 1$, $\exp(x) = 1 + x$ și din (2.18) rezultă

$$N_f^{ac} \approx 2N \left(\frac{T}{T_D} \right) \quad (2.20)$$

N este numărul de atomi din rețea. În cazul când atomii sunt constrânși să se miște în planul rețelei avem o ramură acustică longitudinală și una transversală. Calculul este identic cu cel de mai sus pentru fiecare ramură cu deosebirea că temperaturile Debye sunt diferite pentru cele două ramuri. Astfel, la temperaturi joase

$$N_f^{ac} = 2NT^2 \left(\frac{1}{T_{Dl}^2} + \frac{1}{T_{Dt}^2} \right) \quad (2.21)$$

iar la temperaturi înalte

$$N_f^{ac} = 2NT \left(\frac{1}{T_{Dl}} + \frac{1}{T_{Dt}} \right) \quad (2.22)$$

Dacă considerăm o rețea bidimensională cu bază, de exemplu rețeaua fagure prezentată în capitolul I care are baza formată din doi atomi, atunci apar și fononii optici transversali. Calculul se face similar cu cel din cazul tridimensional cu deosebirea că atunci când atomii se mișcă perpendicular pe planul optic transversal avem o sinură ramură optică și aceasta este transversală iar atunci când atomii sunt constrânși să se miște în planul rețelei avem două ramuri optice, una transversală și una longitudinală. Se obține că la temperaturi joase numărul fononilor optici este neglijabil în comparație cu numărul fononilor acustici iar la temperaturi înalte numărul fononilor optici este dat de relația (2.16) aplicată astfel

$$N_f^{op} = N \frac{T}{T_o}$$

în cazul când atomii se mișcă perpendicular pe planul rețelei și

$$N_f^{op} = NT \left(\frac{1}{T_{ot}} + \frac{1}{T_{ol}} \right)$$

atunci când atomii sunt forțați să se miște numai în planul rețelei.

Numărul total de fononi este dat de relația (2.1).

6.2.3. Rețeaua unidimensională

Considerăm o rețea unidimensională cu N noduri și cu constanta rețelei a . Dacă baza este formată de exemplu din doi atomi, atunci avem o ramură fononică acustică și una optică, longitudinale. Să calculăm mai întâi numărul de fononi acustici. Introducând în relația (2.5) $G(\omega)$ pentru cazul unidimensional dată de relația (1.16) rezultă

$$N_f^{ac} = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_o} \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$$

Trecând la variabila x și având în vedere expresia frecvenței Debye (1.17) pentru rețeaua unidimensională se obține

$$N_f^{ac} = N \left(\frac{T}{T_D} \right)^{T_D/T} \int_0^{T_D/T} \frac{dx}{e^x - 1} \quad (2.23)$$

La temperaturi foarte joase $x \gg 1$, $T_D/T \rightarrow \infty$ se obține

$$N_f^{ac} = N \frac{T}{T_D} \quad (2.24)$$

La temperaturi înalte $x \ll 1$ integrala din (2.23) devine

$$\int_0^{T_D/T} \frac{dx}{x} = \ln|x| \Big|_0^{T_D/T}$$

Se observă că prezintă singularitate la limita de jos. Aceasta ar însemna creșterea la infinit a numărului de fononi atunci când temperatura tinde la infinit. De obicei în asemenea cazuri se procedează la o tăiere a domeniului de integrare. Este evident că această limită de integrare este mai mare decât zero deoarece

temperatura T maximă este limitată de temperatura la vaporizare a materialului, T_v . Prin urmare înlocuim limita zero de la integrală prin T_D/T_v care este de ordinul 0,1. Rezultă că la temperaturi înalte

$$N_f^{ac} = N \frac{T}{T_D} \left[\ln \left(\frac{T_D}{T} \right) - \ln \left(\frac{T_D}{T_v} \right) \right]$$

Pentru fononii optici folosim relația

$$N_f^{op} = \frac{N}{\exp \left(\frac{T_o}{T} \right) - 1}$$

La temperaturi joase $N_f^{op} \approx N \exp(-T_o/T)$ este neglijabil față de N_f^{ac} iar la temperaturi înalte $N_f^{op} \approx NT/T_o$ este comparabil cu N_f^{ac} .

6.3. Capacitatea calorică fononică a rețelei tridimensionale

Capacitatea calorică la volum constant este definită prin expresia

$$C_v \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (3.1)$$

unde T este temperatura, S este entropia și E este energia internă. Singura măsurabilă experimental este capacitatea calorică la presiune constantă. Pentru solide, în specia sub temperatura camerei, diferența dintre C_p și C_v este neglijabilă. Rezultatele experimentale obținute au evidențiat următoarele caracteristici :

- (a) Apropae toate solidele au la temperatura camerei capacitatea calorică apropiată de valoarea $3Nk_B = 25 \text{ J/mol.K}$;
- (b) La temperaturi joase capacitatea calorică variază cu T^3 pentru izolatori și cu T pentru metale. Dacă materialul devine supraconductor variația cu T este mai rapidă;
- (c) În materialele solide magnetice există o mare contribuție la capacitatea calorică din partea momentelor magnetice ordonate.

Pentru a găsi capacitatea calorică trebuie să găsim expresia energiei interne sau a entropiei, așa cum rezultă din relația (3.1). Energia totală a rețelei, în aproximația armonică este dată de relația (5.12.20)

$$E_i = \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \hbar \omega_k(\vec{q}) \left(n_{qk} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.2)$$

Suma de stări cuantice se scrie

$$Z = \sum_{n_{qk}=0}^{\infty} \exp(-E_i / k_B T) \quad (3.3)$$

și deci

$$Z = \sum_{n_{qk}=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{qk} \hbar \omega_k(\vec{q}) \left(n_{qk} + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Notăm $i \equiv (q, k)$ și scriem

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3sN}=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{3sN} \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] = \prod_{i=1}^{3sN} \left\{ \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] \right\}$$

Efectuăm substituția $x = \hbar \omega_i / 2k_B T$

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-x(2n_i+1)} = e^{-x} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-2xn_i}$$

Aceasta este o progresie geometrică cu rația e^{-2x} și rezultă

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-x(2n_i+1)} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-2x}} = \frac{1}{e^x - e^{-x}} = \frac{1}{2shx}$$

Prin urmare suma de stări cuantice se scrie

$$Z = \prod_{i=1}^{3sN} \frac{1}{2sh \left(\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T} \right)} \quad (3.4)$$

Energia liberă se calculează din relația

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$F = k_B T \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \ln \left[2sh \left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{2k_B T} \right) \right] \quad (3.5)$$

Din relațiile

$$F = E - TS$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k_B T \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

rezultă

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{k_B T} \right)} \quad (3.6)$$

Utilizând relația (3.4) se obține

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{k_B T^2} \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{2k_B T} \right) = \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \hbar \omega_k(\vec{q}) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T} \right) - 1} \right] \end{aligned}$$

Energia internă a rețelei se scrie

$$E = \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{2} + \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{\exp \left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T} \right) - 1} \quad (3.7)$$

Primul termen reprezintă energia de zero a rețelei, când $n_{qk} = 0$, iar cel de al doilea termen reprezintă energia sistemului de fononi deoarece numărul mediu de fononi este

$$n_{qk} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right) - 1}$$

Pentru entropie se găsește expresia

$$S = -k_B \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \ln \left[2sh \left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{2k_B T} \right) \right] + \frac{1}{2T} \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \hbar\omega_k(\vec{q}) \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{2k_B T} \right) \quad (3.8)$$

Substituim (3.7) în (3.1) se obține capacitatea calorică fonică a rețelei

$$C_{f,v} = k_B \sum_{k=1}^{3s} \sum_q \left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.9)$$

Se observă că în expresia capacității calorice nu intervine energia de zero. Evaluarea capacității calorice implică cunoașterea legii de dispersie pentru fononi. Această lege este complexă și în general necunoscută, astfel că se fac unele ipoteze simplificatoare. Cea mai simplă ipoteză este că toate frecvențele de oscilație sunt constante, adică $\omega_k(q) = \omega_0 = \text{constant}$. În această aproximație, cunoscută sub denumirea de modelul lui Einstein, suma din expresia (3.9) se calculează ușor, însă rezultatul care se obține nu este confirmat de experiență decât în limita clasică a temperaturilor înalte, unde se confirmă legea Dulong–Petit, $C_f = 3k_B N$. O aproximație mult mai bună este cea cunoscută sub denumirea de modelul Debye. Separăm în (3.9) ramurile acustice de cele optice și avem

$$C_f^{ac} = k_B \sum_{k=1}^3 \sum_q \left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.10)$$

$$C_f^{op} = k_B \sum_{k=4}^{3s} \sum_q \left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.11)$$

Trecem în (3.10) de la suma după q la integrală în spațiul $\omega_k(\vec{q})$

$$C_f^{ac} = k_B \sum_{k=1}^{3s} \int \left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T} \right)^2 \frac{G(\omega_k(\vec{q})) \exp\left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} d\omega_k(\vec{q}) \quad (3.12)$$

unde $G(\omega_k(\vec{q})) = Vg(\omega_k(\vec{q}))$ este densitatea de stări a fononilor pentru o ramură de oscilație acustică. Folosind expresia (5.9.6) pentru funcția $g(\omega_k(\vec{q}))$ se obține

$$C_f^{ac} = \frac{V k_B}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \left[\frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^{3s} \int_{\Omega_q} \frac{d\Omega_q}{v_k^3(\vec{q})} \right] \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^4 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} d\omega$$

unde am utilizat aproximația Debye (1.1) pentru frecvența fononilor acustici și am neglijat dependența de ramura k a lui ω . Ținând seama de faptul că

$$\frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^3 \int_{\Omega_q} \frac{d\Omega_q}{v_k^3(\vec{q})} = \frac{3}{v_o^3}$$

este o medie după unghiuri a vitezei sunetului în cristal, rezultă

$$C_f^{ac} = \frac{3V k_B}{2\pi^2 v_o^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^4 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} d\omega \quad (3.13)$$

Efectuăm substituția $x = \hbar \omega/k_B T$ și astfel

$$C_f^{ac} = \frac{3V k_B}{2\pi^2 v_o^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (3.14)$$

unde T_D este temperature Debye definită prin relația (1.5). Se mai poate scrie având în vedere (1.3)

$$C_f^{ac} = \frac{3V k_B}{2\pi^2 v_o^3} \omega_D^3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 9k_B N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 J_4 \left(\frac{T_D}{T} \right) \quad (3.15)$$

unde integrala

$$J_4 \left(\frac{T_D}{T} \right) = \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \int_0^{T_D/T} x^4 d \left(\frac{1}{e^x - 1} \right) = 4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{(T_D/T)^4}{\exp(T_D/T) - 1}$$

Așadar,

$$C_f^{ac} = 12k_B N D_3(T_D/T) - 9k_B N \frac{(T_D/T)}{\exp(T_D/T) - 1} \quad (3.16)$$

unde

$$D_3(T_D/T) = \frac{3}{(T_D/T)^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (3.17)$$

este funcția Debye de ordinul trei (care este tabelată). Pentru calculul ramurilor optice, conform ipotezei Debye pentru fononii optici, $\omega_{qk} = \omega_{ok} = \text{constant}$, suma după q în (3.11) se poate evalua imediat (se înmulțește expresia de sumat cu N , numărul celulelor unitate)

$$C_f^{op} = k_B N \sum_{k=4}^{3s} \left(\frac{\hbar \omega_{ok}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar \omega_{ko}}{k_B T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_{ko}}{k_B T} \right) - 1 \right]^2} \quad (3.18)$$

Introducând o temperatură Debye conform relației

$$\hbar\omega_{ok} = k_B T_{ok} \quad (3.19)$$

expresia (3.18) devine

$$C_f^{op} = k_B N \sum_{k=4}^{3s} \left(\frac{T_{ok}}{T} \right)^2 \frac{\exp(T_{ok}/T)}{[\exp(T_{ok}/T) - 1]^2} \quad (3.20)$$

Capacitatea fononică totală la volum constant este

$$C_f = 12k_B N D_3(T_D/T) - 9k_B N \frac{(T_D/T)}{\exp(T_D/T) - 1} + k_B N \sum_{k=4}^{3s} \left(\frac{T_{ok}}{T} \right)^2 \frac{\exp(T_{ok}/T)}{[\exp(T_{ok}/T) - 1]^2} \quad (3.21)$$

Pentru cristalele care au un singur atom pe celula unitate există numai contribuția primilor doi termeni (a fononilor acustici) deoarece ultimul termen există numai pentru $s > 1$. Capacitatea calorică (3.21), dedusă în aproximația Debye este reprezentată în Fig. 6.1.

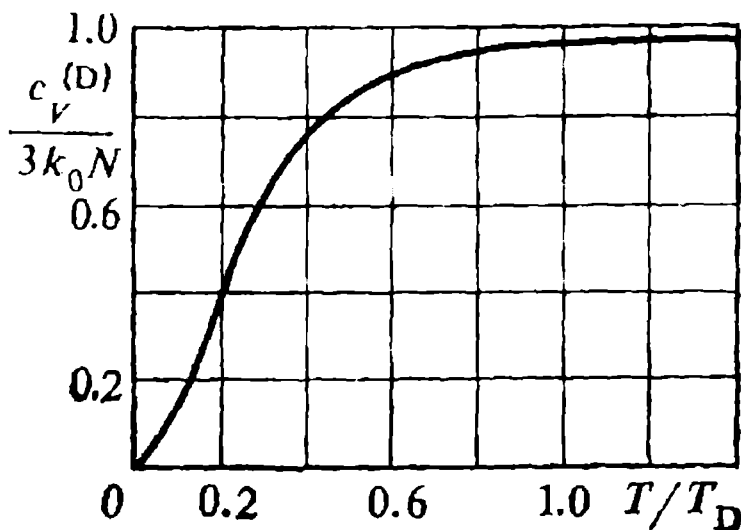


Fig. 6.1

În domeniul temperaturilor joase capacitatea calorică este proporțională cu $(T/T_D)^3$ iar în domeniul temperaturilor înalte se apropie de valoarea clasică $3Nk_B$. Curba arată că temperatura caracteristică ce separă domeniul clasic de cel cuantic nu este T_D ci mai degrabă $T_D/3$. Domeniul de temperatură $T \gg T_D$ este domeniul de valabilitate al expresiei clasice pentru capacitatea calorică, iar domeniul $T > T_D/10$ este domeniul de valabilitate al expresiei calculată conform mecanicii cuantice. Pentru a clarifica problema să examinăm expresia (3.21) în aceste cazuri limită.

Domeniul temperaturilor joase

La temperaturi joase, $T \ll T_D$ și $T \ll T_{ok}$ termenul de sub suma (3.21) este foarte mic și contribuția ramurilor optice este neglijabilă, astfel că $C_r \approx C_v^{ac}$, capacitatea calorică este determinată de către fononii acustici. Scriem funcția Debye din (3.21)

$$D_3(T_D/T) = 3 \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \left[\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \int_{T_D/T}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (3.22)$$

Pentru x mare

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = x^3 e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-x}} = x^3 e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \quad (3.23)$$

Prima integrală din (3.22) se poate scrie

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-(n+1)x} dx$$

Se efectuează schimbarea de variabilă $y = (n+1)x$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} \right] \int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy = \zeta(4) \Gamma(4) = \frac{\pi^4}{15} \quad (3.24)$$

unde

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} = \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

este funcția zeta a lui Riemann iar

$$\int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy = \Gamma(4) = 3! = 6$$

este funcția gamma a lui Euler. Pentru evaluarea celei de a doua integrale din (3.22) ne limităm numai la primii doi termeni ai dezvoltării (3.23) (x și T_D/T au valori mari). Astfel

$$\begin{aligned} \int_{T_D/T}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} &= \int_{T_D/T}^{\infty} x^3 e^{-x} dx + \int_{T_D/T}^{\infty} x^3 e^{-2x} dx = \left[\left(\frac{T_D}{T} \right)^3 + 3 \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + 6 \frac{T_D}{T} + 6 \right] \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) + \\ &\frac{1}{2} \left[\left(\frac{T_D}{T} \right)^3 + 3 \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \frac{3 T_D}{2 T} + \frac{3}{4} \right] \exp\left(-\frac{2 T_D}{T}\right) \end{aligned} \quad (3.25)$$

unde s-a efectuat integrarea prin părți. Substituind (3.24) și (3.25) în (3.22) se obține

$$\begin{aligned} D_3\left(\frac{T_D}{T}\right) &= \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 - 3 \left[1 + 3 \frac{T}{T_D} + 6 \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 + 6 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \right] \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) - \\ &\frac{3}{2} \left[1 + \frac{3 T}{2 T_D} + \frac{3}{2} \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \right] \exp\left(-\frac{2 T_D}{T}\right) \end{aligned}$$

Rezultă

$$\begin{aligned} C_f &= 3k_B N \left\{ \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 - 3 \left[1 + 3 \frac{T}{T_D} + 6 \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 + 6 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 + \frac{T_D}{T} \right] \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) - \right. \\ &\left. \frac{3}{2} \left[1 + \frac{3 T}{2 T_D} + \frac{3}{2} \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \right] \exp\left(-\frac{2 T_D}{T}\right) \right\} \end{aligned} \quad (3.26)$$

În cel de al doilea termen din (3.21) am neglijat la numitor întregul față de exponențială. Limitându-ne la primul termen din (3.26) se obține legea T^3 a lui Debye la temperaturi joase

$$C_f = \frac{12\pi^4 k_B N}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (3.27)$$

Domeniul temperaturilor înalte

La temperaturi înalte, $T \gg T_D$, $T \gg T_{ok}$ expresia de sub suma din (3.20) se poate aproxima cu unitatea astfel că $C_f^{op} = (3s - 3) k_B N$. Pentru x mic ($T_D/T \ll 1$) exponențiala de la argumentul integralei (3.22) se poate dezvolta în serie

$$\frac{3x^3}{(e^x - 1)^2} = \frac{3x^2}{1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \frac{x^3}{24}} = 3x^2 \left(1 - \frac{1}{2}x - \frac{1}{12}x^2 - \dots \right) = 3x^2 - \frac{3}{2}x^3 + \frac{1}{4}x^4$$

Prin integrare rezultă

$$D_3 \left(\frac{T_D}{T} \right) \approx 1 - \frac{3}{8} \frac{T_D}{T} + \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 - \dots \quad (3.28)$$

Dezvoltând în serie cel de al doilea termen din (3.21)

$$\frac{T_D/T}{\exp(T_D/T) - 1} \approx 1 - \frac{1}{2} \frac{T_D}{T} + \frac{1}{12} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2$$

Astfel, la temperaturi înalte

$$C_f^{ac} \approx \left[3 - \frac{3}{20} \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 + \dots \right] k_B N \quad (3.29)$$

Adăugând și contribuția fononilor optici se obține pentru capacitatea calorică totală

$$C_f \approx \left[3s - \frac{3}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right] k_B N$$

Neglijând termenii de ordin superior se obține

$$C_f \approx 3s k_B N \quad (3.30)$$

Și întrucât pentru un mol $sN = N_A$, numărul lui Avogadro, se obține expresia matematică a legii lui Dulong–Petit $C_f \approx 3R$. Modelul Debye conduce la o bună concordanță cu rezultatele experimentale. Există, totuși și unele limitări. De exemplu în modelul Debye temperatura caracteristică T_D trebuie să fie independentă de temperatură. Totuși s-a observat că pentru unele materiale pentru ca curba experimentală a capacității calorice să coincidă cu cea rezultată din teoria Debye trebuie să se accepte o anumită dependență de temperatură a temperaturii Debye. În Tabela 6.1 se prezintă temperaturile Debye pentru unele materiale. Ele sunt de ordinul sutelor de grade (excepție face diamantul, borul și beriliul). Temperatura Debye este mai coborâtă pentru cristalele formate din atomi mai grei din aceeași coloană a sistemului periodic la care viteza sunetului este mai mică ($v \sim m^{-1/2}$). Cristalele cu legătură chimică puternică (metalele de tranziție și cristalele covalente) au în general temperaturi Debye mai ridicate. Deoarece temperatura Debye este proporțională cu viteza sunetului rezultă că ea este cu atât mai mare cu cât este mai mare modulul lui Young și cu cât este mai mică densitatea materialului.

6.4. Capacitatea calorică fononică a rețelei bidimensionale

Considerăm o rețea planară care conține N atomi. Să considerăm inițial că această rețea este simplă: conține un singur nod pe celula unitate și fiecărui nod i se atașează un singur atom. Dacă atomii se mișcă perpendicular pe planul rețelei atunci avem o singură ramură de oscilație: ramură acustică transversală. Capacitatea calorică a acestei rețele este dată de relația (3.12) în care eliminăm semnul sumă, și în care înlocuim pe $G(\omega)$ dat de relația (1.6)

$$C_f^{ac} = k_B \frac{L^2}{2\pi v_o^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^{\omega_D} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^3 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2} d\omega \quad (4.1)$$

Efectuând schimbarea de variabilă $x = \hbar \omega / k_B T$ și folosind pentru ω_D expresia (1.8) rezultă

$$C_f^{ac} = k_B \frac{L^2}{2\pi v_o^2} \omega_D^2 \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 e^x dx}{[e^x - 1]^2} = 2k_B N \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 e^x dx}{[e^x - 1]^2} \quad (4.2)$$

La temperaturi joase integrala se scrie

$$\int_0^{T_D/T} \frac{x^3 e^x dx}{[e^x - 1]^2} = - \int_0^{T_D/T} x^3 d\left(\frac{1}{e^x - 1} \right) = 3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{(T_D/T)^3}{\exp(T_D/T) - 1}$$

Ultima integrală a fost rezolvată în paragraful (6.2) astfel că se obține

$$C_f^{ac} = 6k_B N \left\{ \Gamma(3) \zeta(3) \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 + \left[1 + \frac{2}{3} \frac{T}{T_D} + \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 \right] \exp\left(-\frac{T_D}{T} \right) + \right. \\ \left. \frac{1}{2} \left[1 + \frac{T}{T_D} + \frac{1}{2} \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 \right] \exp\left(-2 \frac{T_D}{T} \right) \right\} \quad (4.3)$$

Dacă ne rezumăm numai la primul termen se obține

$$C_f^{ac} \approx 14,4 k_B N \left(\frac{T}{T_D} \right)^2 \quad (4.4)$$

Capacitatea calorică acustică la temperaturi joase pentru rețeaua bidimensională scade cu $(T/T_D)^2$. Pentru unitatea de suprafață considerând constanta de rețea $a = 0,1$ nm, $T_D = 270$ K, $T = 40$ K se obține $c_f^{ac} = 0,32 k_B = 0,268 \cdot 10^{-4}$ eV/K. La temperaturi înalte, $x \ll 1$ dezvoltând în serie exponențiala (4.2), și limitându-ne la primii termeni ai dezvoltării, se obține valoarea integralei egală cu $x^2/2$ de unde

$$C_f^{ac} = k_B N \quad (4.5)$$

Dacă atomii sunt constrânși să se miște în planul rețelei, atunci suma (3.12) conține doi termeni, unul pentru ramura longitudinală și altul pentru ramura transversală astfel că la temperaturi joase

$$C_f^{ac} = 14,4 k_B N T^2 \left(\frac{1}{T_{Dl}^2} + \frac{1}{T_{Dt}^2} \right) \quad (4.6)$$

unde am considerat că temperatura Debye pentru ramura transversală este diferită de temperatura Debye pentru ramura longitudinală. La temperaturi înalte se obține

$$C_f^{ac} = 2k_B N \quad (4.7)$$

Dacă rețeaua planară este cu bază, fie aceasta rețeaua figure (cu baza formată din doi atomi) atunci în cazul când atomii se mișcă perpendicular pe planul rețelei se adaugă contribuția unei ramuri optice transversale care având în vedere (3.20) este

$$C_f^{op} = k_B N \left(\frac{T_{ok}}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_{ok}}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_{ok}}{T}\right) - 1 \right]^2} \quad (4.8)$$

La temperaturi joase se obține

$$C_f^{op} \approx k_B N \left(\frac{T_{ok}}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{T_{ok}}{T}\right) \quad (4.9)$$

care este neglijabilă față de capacitatea calorică acustică (4.3). La temperaturi înalte se obține

$$C_f^{op} \approx k_B N \quad (4.10)$$

iar capacitatea calorică totală este $C_f = 2k_B N$. În cazul când atomii sunt constrânși să se miște numai în planul rețelei avem de asemenea o ramură optică longitudinală și una transversală, amândouă aduc contribuție la capacitatea calorică astfel că la temperaturi joase expresiile (4.9) și (4.10) conțin încă un termen identic, fiecare, (pentru ramura longitudinală) cu observația că T_{ok} poate să difere pentru ramura longitudinală față de cea transversală. La temperaturi joase contribuția fononilor optici este neglijabilă iar la temperaturi înalte $C_f^{op} \approx 2k_B N$, astfel că la temperaturi înalte capacitatea calorică fononică totală este $C_f \approx 4k_B N$.

6.5. Capacitatea calorică fononică a rețelei liniare

Considerăm o rețea liniară cu N celule unitate și cu constanta rețelei a . Considerăm la început o rețea simplă și în final o rețea cu bază. Rețeaua simplă

conține un singur nod pe celula unitate și fiecărui nod i se atașează un singur atom. Există un singur mod fononic, cel acustic longitudinal. Capacitatea calorică este dată de relația (3.12) în care înlocuim pe $G(\omega)$ dat de relația (1.16)

$$C_f^{ac} = k_B \frac{L}{\pi v_o} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2} d\omega \quad (5.1)$$

unde ω_D este dat de relația (1.17). Efectuând substituția $x = \hbar \omega / k_B T$ scriem

$$C_f^{ac} = k_B \frac{L}{\pi v_o} \omega_D \frac{T}{T_D} \int_0^{T_D/T} \frac{x^2 e^x dx}{[e^x - 1]^2} = k_B N \frac{T}{T_D} \int_0^{T_D/T} \frac{x^2 e^x dx}{[e^x - 1]^2} \quad (5.2)$$

Integrala se scrie

$$\begin{aligned} \int_0^{T_D/T} \frac{x^2 e^x dx}{[e^x - 1]^2} &= - \int_0^{T_D/T} x^2 d \left(\frac{1}{e^x - 1} \right) = 2 \int_0^{T_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} - \frac{(T_D/T)^2}{\exp(T_D/T) - 1} \\ \int_0^{T_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} &= \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} - \int_{T_D/T}^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (5.3)$$

La temperaturi joase, x mare, scriem

$$\int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x e^{-(n+1)x} dx = I$$

Facem substituția $y = (n+1)x$ și obținem

$$\begin{aligned} I &= \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^2} \right] \int_0^{\infty} y e^{-y} dy = \zeta(2) \Gamma(2) = \frac{\pi^2}{6} \\ \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6}; \quad \Gamma(2) = 1 \end{aligned}$$

Pentru ultima integrală din (5.3) ne limităm numai la primii doi termeni ai dezvoltării (x și T_D/T iau valori mari)

$$\int_{T_D/T}^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = \int_{T_D/T}^{\infty} x e^{-x} dx + \int_{T_D/T}^{\infty} x^2 e^{-2x} dx = \left(\frac{T_D}{T} + 1 \right) \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) + \left(\frac{1}{2} \frac{T_D}{T} + \frac{1}{4} \right) \exp\left(-\frac{2T_D}{T}\right)$$

Prin urmare

$$C_f^{ac} = 2k_B N \left\{ \frac{\pi^2}{6} \frac{T}{T_D} - \left[1 + \frac{T}{T_D} + \frac{1}{2} \frac{T_D}{T} \right] \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) - \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{T}{T_D} \right] \exp\left(-\frac{2T_D}{T}\right) \right\}$$

Dacă ne limităm numai la primul termen, atunci

$$C_f^{ac} \approx \frac{\pi^2}{3} k_B N \frac{T}{T_D} \quad (5.4)$$

Prin urmare, la temperaturi joase capacitatea calorică fononică acustică scade liniar cu temperatura T . La temperaturi înalte $x \ll 1$ dezvoltând în serie exponențiala din integrala (5.2) și limitându-ne la primii termeni se obține

$$C_f^{ac} = k_B N \quad (5.5)$$

Să considerăm acum o rețea liniară cu bază. Fie aceasta o rețea de NaCl, cu baza formată din doi atomi. În acest caz la ramura acustică longitudinală se adaugă o ramură optică longitudinală. Căldura specifică a fononilor optici pentru o singură ramură este dată de relația (4.8) (în care nu se ia în considerare dimensionalitatea rețelei). La temperaturi joase aceasta este dată de relația (4.9) și astfel capacitatea calorică totală la temperaturi joase este dată de relația

$$C_f = Nk_B \left[\frac{\pi^2}{3} \frac{T}{T_D} + \left(\frac{T_{ok}}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{T_{ok}}{T}\right) \right] \quad (5.6)$$

La temperaturi înalte capacitatea fononică optică este dată de relația (4.10) și capacitatea fononică totală este

$$C_f = 2k_B N \quad (5.7)$$

În paragraful 6.7 vom studia contribuția anarmonică la capacitatea calorică a rețelei liniare.

6.6. Ecuația de stare a solidelor

Ecuația de stare a corpului solid exprimă legătura care există între parametrii termodinamici P , V , T (P = presiunea, V = volumul, T = temperatura). Această ecuație se obține cu ajutorul energiei libere F

$$F(T) = F(0) + F_{osc}(T) \quad (6.1)$$

Unde $F(0) = U(0) - TS(0)$ este energia liberă configurațională (a rețelei "înghețate") iar $F_{osc}(T)$ este energia liberă datorată oscilațiilor rețelei și este dată de expresia (3.5) pe care o scriem sub forma

$$F_{osc}(T) = \sum_q \sum_{k=1}^{3s} \left[\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar \omega_k(\vec{q})/k_B T}) \right]$$

Energia liberă configurațională depinde de volum prin energia internă $U(0)$ care exprimă suma energiilor de interacțiune dintre ioni, ce depind de distanțele dintre aceștia. Energia liberă de oscilație depinde de volum prin frecvențele de oscilație, care depind de distanțele dintre ioni. Ecuația de stare se obține din relația

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial U_o}{\partial V} - \hbar \sum_q \sum_k \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right) - 1} \right] \frac{\partial \omega_k}{\partial V} \quad (6.2)$$

Folosind ipoteza lui Grüneisen

$$\frac{d\omega_k(\vec{q})}{\omega_k(\vec{q})} = -\gamma_{qk} \frac{dV}{V} \quad (6.3)$$

unde semnul minus exprimă faptul că frecvențele de oscilație cresc cu micșorarea volumului cristalului (a distanței dintre ioni), se obține

$$p = - \frac{\partial U_o}{\partial V} + \frac{1}{V} \sum_{qk} \left[\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{2} + \frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k(\vec{q})}{k_B T}\right) - 1} \right] \gamma_{qk} \quad (6.4)$$

Termenii din paranteză reprezintă energia medie a fononilor corespunzătoare stării

$$(\bar{q}, k), \bar{E}_{qk}, \quad \text{astfel c\aa} \\ p = -\frac{\partial U_o}{\partial V} + \frac{1}{V} \sum_q \sum_k \bar{E}_{qk} \gamma_{qk} \quad (6.5)$$

Aceast\aa ecua\cție de stare se numește ecua\cția Mie–Grüneisen. \u00c\n aceast\aa form\aa ecua\cția nu poate fi utilizat\aa \u00een scopuri practice deoarece nu se cunoaște dependența lui ω_{qk} de V . De aceea se utilizeaz\aa o form\aa aproximativ\aa pe baza modelului Debye prin \u00eenlocuirea parametrului γ_{qk} cu parametrul γ_G , numit parametrul lui Gr\u00fcneisen, definit prin relația

$$\gamma_G = -\frac{V}{\omega_{\max}} \frac{d\omega_{\max}}{dV} = -\frac{V}{T_D} \frac{dT_D}{dV} = -\frac{d \ln T_D}{d \ln V} > 0$$

care este independent de temperatur\aa. $\omega_{\max}$ este frecvența unghiular\aa maxim\aa iar T_D este tempearatura Debye. \u00c\n acest caz ecua\cția de stare se scrie

$$p = -\frac{\partial U_o}{\partial V} + \frac{\gamma_G}{V} \bar{E}_D \quad (6.6)$$

unde $\bar{E}_D$ este energia total\aa a oscila\cțiilor rețelei calculat\aa \u00een aproximația Debye

$$\bar{E}_D = \bar{E}^{ac} + \bar{E}^{op} \quad (6.7)$$

unde

$$\begin{aligned} \bar{E}_{ac} &= \sum_{k=1}^3 \sum_q \bar{E}_{qk} = \sum_{k=1}^3 \int_0^{\omega_D} \left[\frac{\hbar \omega_k}{2} + \frac{\hbar \omega_k}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right) - 1} \right] G(\omega) d\omega = \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \int_0^{\omega_D} \left[\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \right] \omega^2 d\omega = 9N \left[\frac{\hbar \omega_D}{2} + \frac{1}{\omega_D^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \right] \end{aligned}$$

unde N este num\aarul atomilor din cristal. S-au utilizat metodele de calcul prezentate \u00een paragrafele anterioare. Se introduce notațiile $x = \hbar\omega/k_B T$ și $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ și relația de mai sus devine

$$E^{ac} = 9Nk_B T_D \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] = 3Nk_B T \left[\frac{3}{2} \left(\frac{T_D}{T} \right) + D_3 \left(\frac{T_D}{T} \right) \right] \quad (6.8)$$

unde $D_3 (T_D/T)$ este funcția Debye. Pentru calculul energiei fononilor optici utilizăm ipoteza $\omega_k(q) = \omega_{ok} = \text{constant}$ și

$$\bar{E}^{op} = N \sum_{k=4}^{3s} \hbar \omega_{ok} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{ok}}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (6.9)$$

deoarece $\vec{q}$ ia N valori discrete. Sau

$$\bar{E}^{op} = Nk_B \sum_{k=4}^{3s} T_{ok} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{T_{ok}}{T}\right) - 1} \right] \quad (6.10)$$

Se obține în final

$$P = -\frac{\partial U_o}{\partial V} + \gamma_G \frac{Nk_B T}{V} \left[\frac{1}{2} \frac{T_D}{T} + D_3 \left(\frac{T_D}{T} \right) \right] + \sum_{k=4}^{3s} \frac{T_{ok}}{T} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{T_{ok}}{T}\right) - 1} \right] \quad (6.11)$$

Această relație poate fi particularizată la temperaturi joase și la temperaturi înalte. Diferențiind (6.6) în raport cu temperatura la volum constant și folosind definiția capacității calorice la volum constant $C_V = \partial \bar{E}_D / \partial T$, se obține

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \gamma_G \frac{C_V}{V} \quad (6.12)$$

Utilizăm identitatea termodinamică

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad (6.13)$$

pe care o scriem sub forma

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (6.14)$$

ceea ce este posibil deoarece $(\partial P / \partial V)_T = 1 : (\partial V / \partial P)_T$. Introducem coeficientul de dilatare liniară la presiune constantă

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6.15)$$

și compresibilitatea izotermă

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (6.16)$$

se obține relația lui Grüneisen

$$3 V \alpha = \gamma_G k C_V \quad (6.17)$$

care poate fi utilizată la determinarea experimentală a parametrului Grüneisen. Notăm că parametrul Grüneisen este legat direct de interacțiunea atomică anarmonică. În aproximația armonică $\gamma_G = 0$.

6.7. Dilatarea termică

Dilatarea termică a rețelei este determinată de procese anarmonice corespunzătoare termenilor de ordin superior în deplasările atomilor față de poziția de echilibru (din expresia energiei de interacțiune). Vom analiza dilatarea termică în cazul unei rețele simple unidimensionale. Dacă notăm cu l_0 lungimea lanțului de atomi la $T = 0$ K atunci lungimea l la o temperatură T este dată de expresia $l = l_0 (1 + \alpha T)$ unde α este coeficientul de dilatare termică liniară. Presupunem că atomii se deplasează din pozițiile lor de echilibru cu $x = R - R_0$. În acest caz energia lor potențială de interacțiune este dată de expresia

$$U = \frac{1}{2}\beta x^2 - \frac{1}{3}\gamma x^3 \quad (7.1)$$

Termenul în x^2 este termenul armonic, de interacțiune elastică. Termenul în x^3 reprezintă asimetria respingerii mutuale a atomilor. Probabilitatea ca un atom să se deplaseze din poziția de echilibru pe distanța x este dată de funcția de distribuție a lui Boltzmann

$$f(x) = C \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (7.2)$$

care ponderează valorile posibile ale lui x cu probabilitățile lor termodinamice.

Astfel, deplasarea medie a unui atom din poziția sa de echilibru este

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-U/k_B T) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U/k_B T) dx} \quad (7.3)$$

Pentru determinarea constantei C din (7.2) utilizăm condiția de normare

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/k_B T} dx = 1 \quad (7.4)$$

Pentru deplasări pentru care termenul anarmonic din energie este mic în comparație cu $k_B T$ se poate efectua dezvoltarea în serie

$$e^{-U/k_B T} = \exp\left[\frac{-\frac{1}{2}\beta x^2 + \frac{1}{3}\gamma x^3}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{-\frac{1}{2}\beta x^2}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{\frac{1}{3}\gamma x^3}{k_B T}\right] \approx \\ \exp\left[-\frac{\beta x^2}{2k_B T}\right] \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_B T}\right)$$

Substituind în (7.4), avem

$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2 / 2k_B T} dx + C\gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^3}{3k_B T} e^{-\beta x^2 / 2k_B T} dx = C \left(\frac{2\pi k_B T}{\beta} \right)^{1/2} = 1$$

Se obține $C = (\beta/2\pi k_B T)^{1/2}$. Cea de a doua integrală din expresia de mai sus (cea proporțională cu γ) este egală cu zero deoarece este o integrală din funcție impară, iar prima integrală s-a rezolvat pe baza formulei

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\eta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\eta}}$$

Rezultă

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx = \left(\frac{\beta}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2 / 2k_B T} \left(x + \frac{\gamma x^4}{3k_B T} \right) dx = \frac{\gamma k_B T}{\beta^2} \quad (7.6)$$

Integrala din primul termen din paranteză este nulă deoarece este o integrală dintr-o funcție impară iar integrala din termenul care conține γ s-a rezolvat folosind formula

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\eta x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^4 e^{-\eta x^2} dx = \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\eta^{5/2}}$$

Din (7.6) se observă că în cadrul aproximației armonice $\langle x \rangle = 0$ și numai în cazul aproximației anarmonice $\langle x \rangle$ este diferit de zero. Pentru dimensiunea egală cu o constantă a rețelei $a = R_o$, prin definiție

$$\alpha T = \frac{R - R_o}{R_o} = \frac{\langle x \rangle}{R_o}$$

Rezultă

$$\alpha = \frac{\langle x \rangle}{aT} = \frac{\gamma k_B}{a \beta^2} \quad (7.7)$$

Coeficientul de dilatare α este proporțional cu coeficientul de anarmonicitate și se anulează pentru $\gamma = 0$. Să calculăm α pentru un cristal ionic pentru care

$$F = -\frac{q^2}{R^2} + \frac{B}{R^{10}} \quad (7.8)$$

La echilibru, $R = a$, $F = 0$ și se obține $B = q^2 a^8$. Notăm $R = a + x$ și pentru x mic (7.8) devine

$$F = -\frac{q^2}{(a+x)^2} + \frac{q^2 a^8}{(a+x)^{10}} \approx -\frac{8q^3}{a^3} x + \frac{52q^2}{a^4} x^2 \quad (7.9)$$

Comparând cu $F = -\partial U / \partial x$, unde U este dat de relația (7.1) se obține

$$\beta = \frac{8q^2}{a^3}; \quad \gamma = \frac{52q^2}{a^4}$$

Înlocuind aceste valori în (7.7) rezultă

$$\alpha = \frac{52ak_B}{64q^2}$$

Pentru $a = 3 \times 10^{-8}$ m, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K, $q = 1,6 \times 10^{-19}$ C se obține $\alpha = 1,5 \times 10^{-5}$ K⁻¹, care este ordinul de mărime al coeficientului de dilatare liniară. În Tabela 6.2 se dau coeficienții de dilatare termică liniară pentru unele materiale la temperatura camerei.

Tabela 6.2

Cristalul	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Cristalul	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Li	45	Fe	11,7
Na	71	Ni	12,5
K	83	Cr	7,5
Cs	97	Mo	5,2
Cu	17	Ta	6,6
Ag	18,9	W	4,6
Au	13,9	Ir	6,5
Ca	22,5	Pd	11,6
Al	23,6	Pt	8,9
Pb	28,8		

6.8. Contribuția anarmonică la capacitatea calorică a unui lanț de atomi

Energia E a unui oscilator este

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x); \quad U(x) = \frac{1}{2}\beta x^2 - \frac{1}{3}\gamma x^3 - \frac{1}{4}\lambda x^4$$

unde de astă dată am adăugat la energia potențială încă un termen anarmonic, proporțional cu x^4 . p este impulsul iar m este masa atomului. Energia medie a unui oscilator se scrie

$$\langle E \rangle = \frac{\iint E \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dp dx}{\iint \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dp dx} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{k_B T}\right)}$$

unde Z este suma de stări sau funcția de repartiție definită prin expresia

$$Z = \iint \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dp dx$$

Deoarece termenul anarmonic din $U(x)$ este mic în raport cu $k_B T$ se poate utiliza dezvoltarea în serie

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) =$$

$$(2\pi mk_B T)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\exp\left(-\frac{\beta x^2}{2k_B T}\right) \right] \left[1 + \frac{\gamma x^3}{3k_B T} + \frac{\gamma^2 x^6}{18k_B T} + \frac{\lambda x^4}{4k_B T} \right]$$

Integralele din x la putere impară sunt nule astfel că rezultă

$$Z = 2\pi k_B T \left(\frac{m}{\beta}\right)^{1/2} \left[1 + \frac{3\lambda k_B T}{4\beta^2} + \frac{15\gamma^2 k_B T}{18\beta^2} \right]$$

și

$$\langle E \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{k_B T} \right)} = k_B T + \left[\frac{3\lambda}{4\beta^2} + \frac{15\gamma^2}{18\beta^2} \right] k_B^2 T^2$$

Capacitatea calorică a unui oscilator anarmonic este dată de expresia

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B \left[1 + \left(\frac{3\lambda}{4\beta^2} + \frac{15\gamma^2}{9\beta^2} \right) k_B T \right]$$

Pentru un lanț de atomi se înmulțește cu numărul N de atomi. Primul termen dintre parantezele drepte reprezintă capacitatea calorică clasică armonică care coincide cu capacitatea calorică determinată în aproximația armonică pe cale cuantică la temperaturi înalte (paragraful 6.5). Termenul proporțional cu temperatura reprezintă contribuția anarmonică; aceasta este în jur de 4% la 100 K și de 27% la 1000 K.

6.9. Conductivitatea termică fononică

Într-un solid în care se stabilește un gradient de temperatură ∇T , apare un flux de căldură $\tilde{Q}$ care este proporțional cu gradientul de temperatură

$$\tilde{Q} = -\kappa \nabla T \quad (9.1)$$

unde κ este conductivitatea termică. Într-un solid căldura este transportată de către fononi și de către electronii liberi. În metale conductivitatea termică este determinată în principal de către electroni (transportul electronilor îl vom studia într-un volum separat). În izolatori conductivitatea termică este determinată în principal (aproape exclusiv) de către fononi. La temperaturi joase conductivitatea termică a cristalelor de Al_2O_3 și SiO_2 , care sunt izolatori, este mai mare decât a cuprului, ceea ce face ca aceste materiale să fie foarte utile în experimentele efectuate la temperaturi joase. În comparație cu proprietățile termice discutate până aici, care sunt definite la echilibru termic, conductivitatea termică este un fenomen de neechilibru. Ea a fost studiată mai întâi de Debye (1914) și apoi mai în detaliu de Peierls (1929). Studiul acestui fenomen este ceva mai complicat deoarece avem de-a face cu deviații de la starea de echilibru termic și cu variația spațială a temperaturii. Energia termică $E(\omega, T)$ și numărul mediu de fononi $\langle n \rangle$ au fost definite în sisteme la o singură temperatură. Trebuie să presupunem că

variația de temperatură este slabă astfel că într-o regiune suficient de mare (care conține mulți atomi) temperatura poate fi considerată omogenă și poate fi definit numărul mediu de fononi $\langle n \rangle$. Regiunile vecine pot avea o ușoară diferență de temperatură și în acest fel numărul de fononi devine funcție de poziție. Energia termică ce trece prin suprafața S în direcția x în timpul t este egal cu densitatea de energie înmulțită cu volumul cilindrului de lungime $v_x t$ unde v_x este viteza de transport a energiei fononilor. Viteza de transport a energiei este viteza de grup, adică viteza pachetului de unde $v_x = \partial \omega / \partial q_x$. Scriem densitatea de flux termic (cantitatea de căldură ce trece prin unitatea de suprafață în unitatea de timp), astfel :

$$Q_x = \frac{1}{V} \sum_{qk} \hbar \omega_k(\bar{q}) \langle n_{qk} \rangle v_{xk} \quad (9.2)$$

La echilibru termic densitatea de flux de căldură Q_x este egală cu zero. La echilibru termic numerele de ocupare cu fononi n_{qk} sunt egale pentru valorile pozitive și negative ale lui q. În plus, datorită simetriei curbei de dispersie, $v_x(\bar{q}) = -v_x(-\bar{q})$. Astfel suma din (9.2) dă valoarea zero la echilibru termic. Un flux de fononi poate să apară numai atunci când numărul de fononi $\langle n \rangle$ deviază de la valoarea sa de echilibru termic $\langle n \rangle^0$. Aceasta ne conduce la o altă expresie a fluxului termic, care depinde de abaterea de la echilibru a numerelor de ocupare cu fononi

$$Q_x = \frac{1}{V} \sum_{qk} \hbar \omega_k(\bar{q}) \left[\langle n_{qk} \rangle - \langle n_{qk} \rangle^0 \right] v_{xk} \quad (9.3)$$

Variația în timp a lui $\langle n \rangle$ într-o regiune dată poate avea loc pe două căi. Prin difuzia purtătorilor din această regiune în regiunile adiacente și invers din regiunile adiacente în această regiune precum și datorită proceselor de relaxare determinate de coliziunile dintre fononi din interiorul regiunii considerate (un fonon poate să se descompună în doi sau mai mulți fononi și viceversa)

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{df} + \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_r \quad (9.4)$$

Aceasta este ecuația lui Boltzmann aplicată la fononi. Vom considera în cele ce urmează fluxul termic staționar; în acest caz temperatura și numărul de fononi sunt constante în timp. Derivata totală în raport cu timpul a numărului de fononi $d\langle n \rangle/dt$ este egală cu zero. Termenul de difuzie din (9.4) este corelat cu

gradientul de temperatură. În intervalul de timp Δt toți electronii care se aflau în regiunea $x - v_x \Delta t$ vor sosi în regiunea situată în jurul lui x . Prin urmare se poate scrie

$$\left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{dif} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [\langle n(x - v_x \Delta t) \rangle - \langle n(x) \rangle] = -v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial x} = -v_x \frac{\partial \langle n \rangle^o}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (9.5)$$

Am înlocuit pe $\langle n \rangle$ prin $\langle n \rangle^o$ deoarece am presupus condiții staționare și echilibru termic local și am introdus gradientul de temperatură. Pentru variația în timp datorată relaxării fononilor se scrie

$$\left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_r = - \frac{\langle n \rangle - \langle n \rangle^o}{\tau} \quad (9.6)$$

unde τ se numește timp de relaxare. Variația în timp este cu atât mai mare cu cât abaterea numărului de fononi de la valoarea de echilibru este mai mare. Substituind (9.4) – (9.6) în (9.3) se obține

$$Q_x = - \frac{1}{V} \sum_{qk} \hbar \omega_k(\vec{q}) \tau_k(\vec{q}) v_{xk}^2(\vec{q}) \frac{\partial \langle n_{qk} \rangle^o}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (9.7)$$

Într-un sistem izotrop sau într-o rețea cubică

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$$

Comparând (9.7) cu relația fenomenologică (9.1) se obține expresia conductivității termice

$$\kappa = \frac{1}{3V} \sum_{qk} v_k(\vec{q}) \lambda_k(\vec{q}) \frac{\partial}{\partial T} E_k(\vec{q}, T) \quad (9.8)$$

$\lambda = v\tau$ este drumul liber mijlociu al fononilor. Derivata în raport cu temperatura a energiei unui oscilator, $E_k(\vec{q}, T)$, este căldura specifică a unui oscilator. Prin urmare, conductivitatea termică depinde de viteza de grup a fononilor, de drumul liber mijlociu al acestora și de capacitatea calorică. Fononii acustici de la marginile zonei Brillouin și fononii optici aduc o contribuție mică la

conductivitatea termică. În funcție de domeniul de temperatură, dependența de temperatură a conductivității termice este determinată de unul sau mai mulți din cei trei factori. Vom analiza în cele ce urmează contribuțiile acestor factori. Drumul liber mijlociu este determinat de procesele de relaxare ale fononilor care sunt determinate de fenomenele de interacție dintre fononi, care sunt fenomene anarmonice (în cazul fenomenelor armonice fononii nu interacționează între ei). Pentru a defini conductivitatea termică trebuie să existe mecanisme în cristal prin care distribuția fononilor poate fi adusă local într-un echilibru termic. Acestea sunt procesele de coliziune a trei fononi. În acest caz legile de conservare a impulsului și a energiei sunt de forma

$$\vec{q}_1 = \vec{q}_2 + \vec{q}_3 + \vec{K}; \quad \hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3 \quad (9.9)$$

unde $\vec{K}$ este un vector al rețelei reciproce. La temperaturi joase, unde sunt generate termic numai undele sonore, relațiile de conservare a impulsului și energiei pot fi satisfăcute pentru $\vec{K} = 0$. Aceste procese sunt reprezentate în Fig. 6.2a; ele se numesc procese normale (N). Se observă că în acest caz proiecțiile lui $\vec{q}_1$ și $\vec{q}_2 + \vec{q}_3$ pe o direcție arbitrară sunt egale între ele.

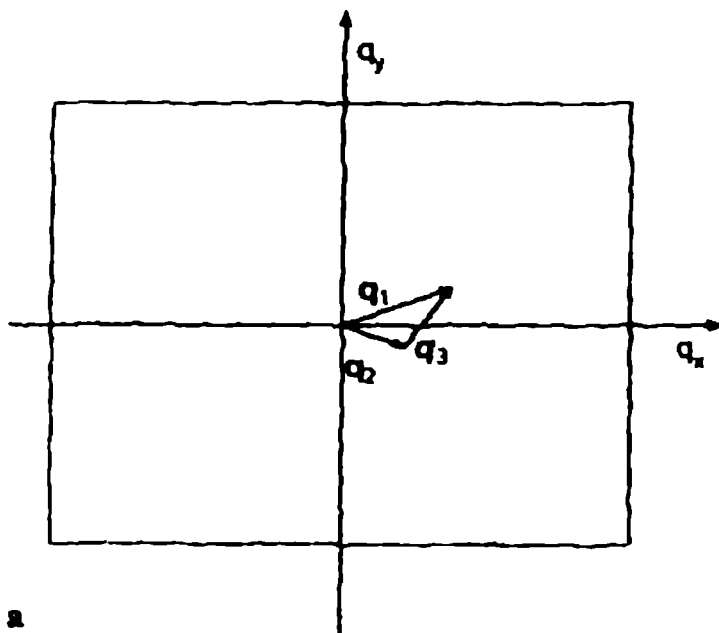


Fig. 6.2a

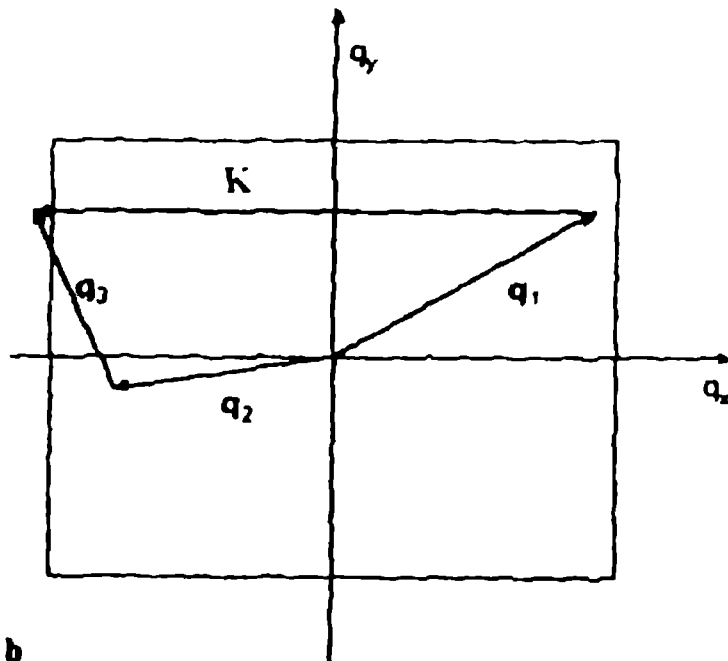


Fig. 6.2b

Pentru undele elastice viteza de grup este independentă de $\vec{q}$ și prin urmare conductivitatea termică nu este perturbată de procesele de relaxare a fononilor. Rezultă că la temperaturi joase (mai mici decât 10 K) drumul liber mijlociu nu este influențat de interacția anarmonică. În acest domeniu de temperatură dependența de temperatură a conductivității termice este determinată de capacitatea calorică și este proporțională cu T^3 . La temperaturi mai înalte atât conservarea impulsului cât și conservarea energiei pot implica un vector al rețelei reciproce. Aceste procese în care intervine un vector al rețelei reciproce pot să inverseze sensul de transport al energiei, așa cum se reprezintă pe Fig. 6.2b. Ele se numesc procese "Umklapp", cuvânt german care înseamnă răsturnare, sau simplu procese U. Condiția necesară ca să apară aceste procese este ca să se genereze fononi de vector de undă $\vec{q}$ mare. Fononul care relaxează trebuie să aibă vectorul de undă $\vec{q}_1$ de ordinul a jumătate din diametrul zonei Brillouin și deci posedă o energie de ordinul $k_B T_D/2$, deoarece fiecare din fononii 1 și 2 (Fig. 6.2b) trebuie să aibă vectorul de undă de ordinul lui $K/2$ pentru ca relația (9.9) să fie satisfăcută. Numărul fononilor cu această energie este proporțional cu $\exp(-k_B T_D/2)$ și drumul liber mijlociu depinde de temperatură după legea

$$\lambda \propto \exp\left(\frac{T_D}{2T}\right) \quad (9.10)$$

Această dependență puternică (exponențială) de temperatură este valabilă pentru conductivitate în domeniul temperaturilor intermediare. La temperaturi înalte ($T \gg T_D$) toți fononii sunt excitați deoarece $k_B T \gg \hbar\omega_{\max}$ și drumul liber mijlociu și deci și conductivitatea termică, variază lent cu temperatura ($\propto T^{-1}$).

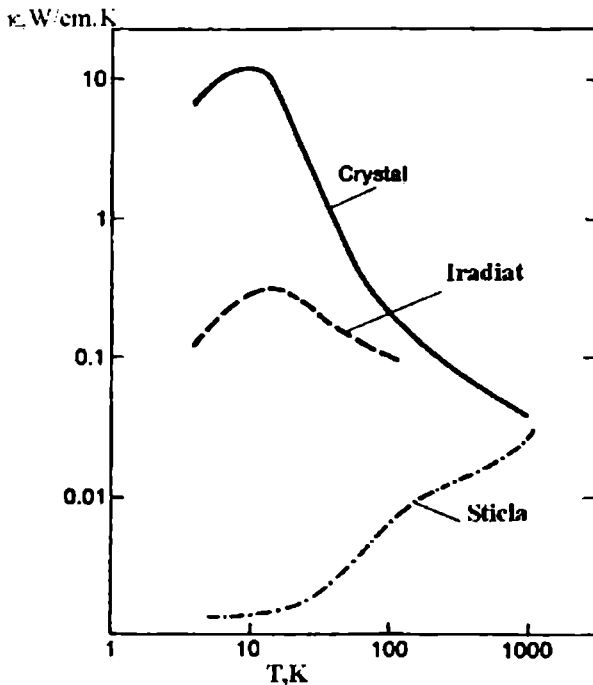


Fig. 6.3

În Fig. 6.3 se reprezintă dependența de temperatură a conductivității termice a SiO_2 (cuarț). Curba plină reprezintă conductivitatea termică a SiO_2 cristalin măsurată după o direcție perpendiculară pe axa c. Pentru comparație se reprezintă cu linie întreruptă curba obținută pentru același cristal în care se introduce defecte prin iradiere cu neutroni. Cu linie-punct se reprezintă curba obținută pentru același material în stare amorfă. În acesta din urmă concentrația de defecte este foarte mare astfel că chiar în jurul temperaturii Debye este dominantă împrăștierea fononilor pe defecte și conductivitatea termică scade rapid cu scăderea temperaturii fără să mai prezinte maximul tipic care se observă în

monocristale. Se observă de asemenea că defectele micșorează conductivitatea termică. Sticlele (materialele amorfe) au valori coborâte ale conductivității termice, de ordinul $5 \cdot 10^{-4}$ W/cm.K la 2K, pe când safirul sintetic (Al_2O_3) are una dintre cele mai mari valori ale conductivității termice: 200 W/cm.K la 30 K. Aceasta din urmă este mai mare decât conductivitatea termică a cuprului (care este determinată de transportul electronilor) care are valoarea maximă de 50 W/cm.K.

CAPITOLUL AL VII-LEA

ELECTRONII LIBERI

O serie de proprietăți fizice importante ale metalelor, în special ale metalelor simple, pot fi descrise cu ajutorul modelului electronilor liberi. Conform acestui model electronii de valență, cei mai slab legați, ai atomilor constituenți se mișcă aproape liber prin volumul cristalului. Acești electroni devin conductori de electricitate în metal și se numesc electroni de conducție. În aproximația electronilor liberi se neglijează forțele de interacție dintre electroni de conducție și miezurile ionice. Energia totală este numai energia cinetică iar energia potențială se neglijează. Electronii de conducție se comportă ca un gaz de particule fără interacție. Această comportare s-ar explica pe baza următoarelor considerații: (1) un electron liber nu este deviat de miezurile ionice aranjate într-o rețea periodică deoarece într-o structură periodică undele de materie se propagă liber; (2) un electron de conducție este împrăștiat doar de alți electroni de conducție. Aceasta este o consecință a principiului de excluziune al lui Pauli. Un gaz format din electroni liberi și fără interacție, supus principiului lui Pauli, se numește gaz Fermi de electroni liberi.

7.1. Gazul de electroni liberi într-un sistem unidimensional

Considerăm un electron de masă m constrâns să se miște pe linia de lungime L , care are bariere infinite la capete. Mișcarea electronului este descrisă de ecuația lui Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

În bariera de potențial infinită

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L \\ \infty, & \text{în afara} \end{cases}$$

mișcarea electronului este descrisă de ecuația

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0; \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1.1)$$

cu condițiile de frontieră

$$\Psi(0) = 0; \quad \Psi(L) = 0 \quad (1.2)$$

Căutăm o soluție de forma $\Psi = A \sin kx + B \cos kx$. Din prima condiție de frontieră rezultă $B = 0$ și deci $\Psi = A \sin kx$. Din cea de a doua condiție de frontieră rezultă $k = n\pi/L$, ($n = \text{număr întreg} > 0$). Prin urmare, vectorul de undă k al electronului ia valori discrete. Funcția de undă este normată la unitate

$$\int_0^L \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1 \quad (1.3)$$

adică

$$A^2 \int_0^L \sin^2 kx dx = 1$$

de unde $A = (2/L)^{1/2}$ și deci

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{nk\pi}{L}\right) \quad (1.4)$$

Aliura primelor trei funcții de undă ($n = 1, 2, 3$) este reprezentată în Fig. 7.1

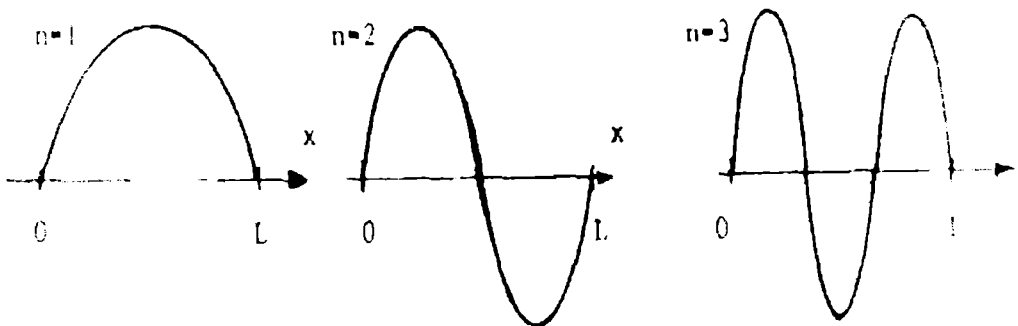


Fig. 7.1

Introducând funcția Ψ astfel determinată în (1.1), se obțin valorile energiei electronului

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \quad (1.5)$$

Prin urmare, energia electronului ia valori discrete. Să presupunem că vrem să aranjăm N electroni pe această dreaptă. Trebuie să ținem cont de principiul de excluziune al lui Pauli care ne spune că doi electroni nu pot avea toate numerele lor cuantice identice. Într-un solid numerele cuantice ale electronilor de conducție sunt n și m_s , unde n este orice număr întreg pozitiv și $m_s = \pm 1/2$ conform orientării spinului. Prin urmare, pe un nivel de energie E_n nu se pot așeza decât maxim doi electroni cu spinii de semn contrar. Să începem popularea nivelelor cu cei N electroni de la nivelul de jos $n = 1$. Ultimul nivel populat cu electroni îl notăm cu n_F . Prin urmare $n_F = N/2$ (este convenabil să luăm N număr par). Energia Fermi, E_F , este definită ca energia nivelului cel mai înalt ocupat

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n \pi}{L} \right)^2 \quad (1.6)$$

k_F este vectorul de undă Fermi. Pe Fig. 7.2a se reprezintă E în funcție de k în acest caz (când sunt satisfăcute condițiile de frontieră (1.2)). Să considerăm un fir dintr-un metal monovalent cu $L = 4 \text{ nm}$ și $a = 0,4 \text{ nm}$. Avem

$$k_F = \frac{N \pi}{2L}; N = \frac{L}{a} = 10^7; k_F = \frac{\pi}{2a} = 3,75 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}; E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 = 0,6 \text{ eV}$$

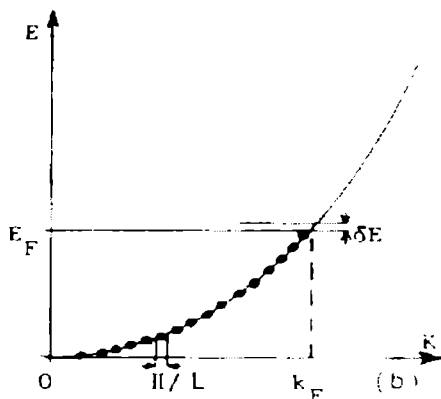


Fig. 7.2a

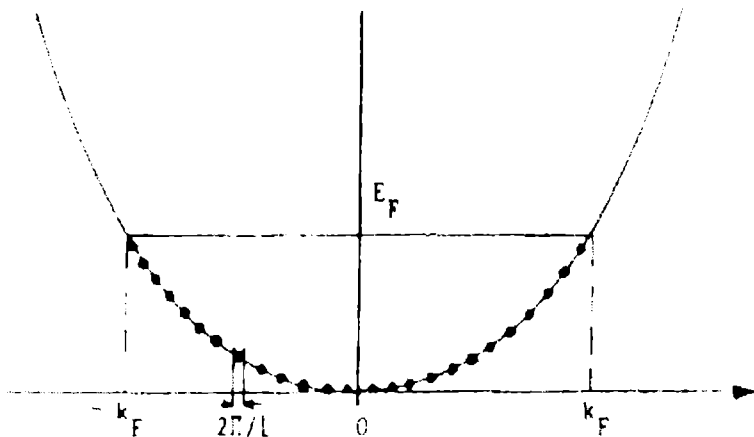


Fig. 7.2b

Considerăm acum cazul când în locul condițiilor de frontieră (1.2) sunt satisfăcute condițiile de periodicitate

$$\Psi(x) = \Psi(x + L) \quad (1.6)$$

Dacă utilizăm condițiile de periodicitate este preferabil să considerăm soluția ecuației lui Schrödinger (1.1) sub forma unei unde progresive $\Psi(x) = C \exp(ikx)$. Din condiția de normare (1.3) se obține $C = (1/L)^{1/2}$ iar din condiția (1.6) rezultă $\exp(ikL) = 1$, de unde $k = n(2\pi/L)$. Aici n și deci și k iau valori atât pozitive cât și negative sau zero. În acest caz

$$2k_F = \frac{N}{2} \cdot \frac{2\pi}{L}; N = \frac{L}{a}; k_F = \frac{\pi}{2a} = 3,75 \cdot 10^9 m^{-1}; E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 = 0,6 eV$$

Se observă că atât k_F cât și E_F au aceleași valori ca în cazul condițiilor de frontieră (1.2). Pe Fig. 7.2b se reprezintă energia E în funcție de k în cazul când sunt satisfăcute condițiile de periodicitate (1.6).

Densitatea de stări

În cazul condițiilor de frontieră (1.2), $k = n(\pi/L)$, lungimea unei stări în spațiul k este $\Delta k = \pi/L$, iar densitatea de stări în spațiul k pe unitatea de lungime L este

$$g(k)dk = \frac{2}{L} \frac{dk}{\Delta k} = \frac{2dk}{\pi} \quad (1.7)$$

Factorul 2 apare datorită degenerării de spin. Densitatea de stări de energie este

$$g(E)dE = g(k)dk; g(E) = g(k) \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1}; E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad (1.8)$$

$$g(E) = \frac{2}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{k}; k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}; g(E) = \frac{2}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{1}{\sqrt{E}} = \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

În cazul când sunt satisfăcute condițiile de periodicitate (1.6), $k = n (2\pi/L)$, lungimea unei stări $\Delta k = 2\pi/L$ și densitatea de stări în spațiul k

$$g(k)dk = \frac{2}{L} \frac{dk}{\Delta k} = \frac{dk}{\pi} \quad (1.9)$$

este de două ori mai mică decât în cazul (1.7). Însă deoarece în acest caz k ia valori atât pozitive cât și negative, densitatea de stări de energie

$$g(E)dE = 2g(k)dk = \frac{2dk}{\pi}$$

are aceeași valoare ca în cazul (1.8).

7.2. Electronii liberi într-un sistem bidimensional

Considerăm un metal bidimensional cu laturile L_x, L_y în care energia potențială a electronului

$$V(x, y) = \begin{cases} 0; & 0 \leq x \leq L_x; 0 \leq y \leq L_y \\ \infty, & \text{în afara} \end{cases}$$

În acest caz ecuația lui Schrödinger se scrie

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E \Psi$$

Căutăm o soluție de forma $\Psi(x, y) = \Psi_x(x) \Psi_y(y)$ și prin urmare

$$\frac{1}{\Psi_x} \frac{\partial^2 \Psi_x}{\partial x^2} + \frac{1}{\Psi_y} \frac{\partial^2 \Psi_y}{\partial y^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

de unde se separă următoarele ecuații

$$\frac{\partial^2 \Psi_x}{\partial x^2} + k_x^2 \Psi_x = 0; \quad \frac{\partial^2 \Psi_y}{\partial y^2} + k_y^2 \Psi_y = 0$$

$$k_x^2 + k_y^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

Punând condițiile de frontieră

$$\begin{aligned} \Psi_x(0) &= 0; \quad \Psi_x(L_x) = 0 \\ \Psi_y(0) &= 0; \quad \Psi_y(L_y) = 0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

și condițiile de normare (1.3) și

$$\int_0^{L_y} \Psi_y^* \Psi_y dy = 1 \quad (2.2)$$

obținem soluția ecuației lui Schrödinger de forma

$$\Psi(x, y) = \left(\frac{4}{L_x L_y} \right)^{1/2} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \quad (2.3)$$

și energia electronului de forma

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (2.4)$$

Aplicând condițiile de frontieră (2.1) funcției de undă (2.3) se obține că componentele vectorului de undă al electronului au valori discrete

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L_x}; \quad k_y = n_y \frac{\pi}{L_y}; \quad n_x, n_y = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (2.5)$$

Valoarea zero pentru n_x, n_y este exclusă din condițiile de normare. Dacă în locul condițiilor de frontieră (2.1) presupunem că funcția de undă satisface condițiile de periodicitate (în acest caz presupunem că dreptunghiul considerat, de laturi L_x, L_y , face parte dintr-o rețea infinită)

$$\Psi_x(x) = \Psi_x(x + L_x); \quad \Psi_y(y) = \Psi_y(y + L_y) \quad (2.6)$$

atunci căutăm soluția ecuației lui Schrödinger sub formă de unde progresive și găsim

$$\Psi(x, y) = \left(\frac{1}{L_x L_y} \right)^{1/2} \exp[i(k_x x + k_y y)] \quad (2.7)$$

Folosind condițiile de periodicitate (2.6) obținem valorile discrete ale componentelor vectorului de undă sub forma

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{L_x}; \quad k_y = n_y \frac{2\pi}{L_y}; \quad n_x, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (2.8)$$

Densitatea de stări

În cazul (2.5), obținut atunci când se aplică condițiile de frontieră (2.1), suprafața unei stări în spațiul k este

$$\Delta k_x \Delta k_y = \frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y} = \frac{\pi^2}{L_x L_y} \quad (2.9)$$

Densitatea de stări, pe unitatea de suprafață $S = L_x L_y$, în spațiul k din intervalul dk se obține împărțind suprafața unei coroane circulare de rază k și lățime dk , la suprafața unei stări

$$g(k)dk = \frac{2}{L_x L_y} \frac{1}{4} \frac{2\pi k dk}{\left(\frac{\pi^2}{L_x L_y}\right)} = \frac{k dk}{\pi} \quad (2.10)$$

Am împărțit la patru deoarece k_x și k_y nu iau valori în acest caz decât în primul cadran al axelor de coordonate iar factorul 2 apare datorită degenerării de spin. Densitatea de stări de energie pe unitatea de suprafață

$$g(E)dE = g(k)dk; \quad g(E) = g(k) \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1} = \frac{k dk}{\pi} \frac{m}{\hbar^2 k}; \quad g(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (2.11)$$

În cazul (2.8) când sunt satisfăcute condițiile de periodicitate, suprafața unei stări în spațiul k este

$$\Delta k_x \Delta k_y = \frac{2\pi}{L_x} \frac{2\pi}{L_y} = \frac{4\pi^2}{L_x L_y}$$

și

$$g(k)dk = \frac{2}{L_x L_y} \frac{2\pi k dk}{\left(\frac{4\pi^2}{L_x L_y}\right)} = \frac{k dk}{\pi} \quad (2.12)$$

Se obține același rezultat cu (2.10), deoarece în acest caz k ia atât valori pozitive cât și negative. Prin urmare $g(E)$ este dat și în acest caz de relația (2.11) și nu depinde de energie.

Energia Fermi la 0 K

Considerăm că cristalul conține N_x atomi pe șir în direcția L_x și N_y atomi pe șir în direcția L_y . Notând cu a constanta rețelei $N_x = L_x/a$, $N_y = L_y/a$. Dacă considerăm un metal al unui element monovalent atunci acesta conține $N_x N_y$ electroni liberi. La 0 K acești electroni sunt distribuiți pe stările k până la valoarea k_F a vectorului de undă Fermi (în cercul de rază k_F), care reprezintă ultima stare ocupată cu electroni la 0 K. Dacă împărțim suprafața cercului πk_F^2 la suprafața unei stări în spațiul k atunci obținem numărul de stări ocupate cu câte doi electroni fiecare (datorită degenerării de spin) astfel că

$$\frac{\pi k_F^2}{\left(\frac{4\pi^2}{L_x L_y}\right)} = \frac{N_x N_y}{2}; \quad k_F = \frac{(2\pi)^{1/2}}{a} \quad (2.13)$$

Am considerat cazul când valorile lui k sunt date de relațiile (2.8), atunci când sunt satisfăcute condițiile de periodicitate. În cazul când valorile lui k sunt date de relațiile (2.5) se obține același rezultat deoarece suprafața unei stări se micșorează de 4 ori, este $\pi^2/L_x L_y$, însă se ia numai un sfert din suprafața cercului, adică, $\pi k_F^2/4$, deoarece k ia valori, pozitive, numai în primul cadran. Energia Fermi, care reprezintă ultimul nivel de energie ocupat la 0 K, este

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi}{ma^2} \quad (2.14)$$

Pentru $a = 0,4 \text{ nm}$ se obține $k_F = 6,28 \text{ (nm)}^{-1}$, $E_F = 1,4 \text{ eV}$. Se definește viteza electronului la suprafața Fermi, $mv_F = \hbar k_F$. Se obține în cazul dat $v_F = 7,5 \cdot 10^5 \text{ m/s}$. Se definește temperatura Fermi $k_B T_F = E_F$. Se obține $T_F = 25700 \text{ K}$.

7.3. Electronii liberi într-un sistem tridimensional

Considerăm un eșantion metalic cu dimensiunile L_x , L_y , L_z . Mișcarea electronului este descrisă de ecuația lui Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

unde, pentru valea de potențial pătrată infinită

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0; & 0 \leq x \leq L_x; 0 \leq y \leq L_y; 0 \leq z \leq L_z \\ \infty, & \text{in afara} \end{cases}$$

Căutăm soluția de forma $\Psi(x, y, z) = \Psi(x) \Psi(y) \Psi(z)$ astfel că ecuația lui Schrödinger devine

$$\frac{1}{\Psi_x} \frac{\partial^2 \Psi_x}{\partial x^2} + \frac{1}{\Psi_y} \frac{\partial^2 \Psi_y}{\partial y^2} + \frac{1}{\Psi_z} \frac{\partial^2 \Psi_z}{\partial z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

Aceasta se separă în următoarele trei ecuații

$$\frac{\partial^2 \Psi_x}{\partial x^2} + k_x^2 \Psi_x = 0; \frac{\partial^2 \Psi_y}{\partial y^2} + k_y^2 \Psi_y = 0; \frac{\partial^2 \Psi_z}{\partial z^2} + k_z^2 \Psi_z = 0$$

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

Datorită barierelor infinite la suprafețe electronii nu pot părăsi cristalul, astfel că impunem următoarele condiții de frontieră

$$\Psi_x(0) = 0; \Psi_x(L_x) = 0; \Psi_y(0) = 0; \Psi_y(L_y) = 0; \Psi_z(0) = 0; \Psi_z(L_z) = 0 \quad (3.1)$$

Pentru aceste condiții de frontieră căutăm soluții de forma $\Psi_z(z) = A \sin(k_z z) + B \cos(k_z z)$. Am scris pe direcția z ; soluții similare se scriu și pe direcțiile x și y . Din condiția de frontieră la $z = 0$ rezultă $B = 0$ iar din condiția de normare

$$\int_0^{L_z} \Psi_z^*(z) \Psi_z(z) dz = 1 \quad (3.2)$$

rezultă $A = (2 / L)^{1/2}$ și deci

$$\Psi_z(z) = \left(\frac{2}{L_z} \right)^{1/2} \sin k_z z \quad (3.3)$$

Soluții similare se găsesc și pe direcțiile x și y (care sunt deja prezentate în paragrafele anterioare); condiția de normare (3.2) se scrie pe fiecare direcție. Din condițiile de frontieră la L_x , L_y , L_z se găsesc valorile discrete ale componentelor vectorului de undă

$$k_x = \frac{\pi}{L_x} n_x; k_y = \frac{\pi}{L_y} n_y; k_z = \frac{\pi}{L_z} n_z \quad (3.4)$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots$$

Soluțiile cu n_x, n_y sau $n_z = 0$, sunt excluse din condițiile de normare. Soluția generală a ecuației lui Schrödinger este

$$\Psi(x, y, z) = \frac{2^{3/2}}{(L_x L_y L_z)^{1/2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right) \quad (3.5)$$

Substituind această soluție în ecuația lui Schrödinger se obțin valorile discrete ale energiei electronului

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (3.6)$$

Primul nivel discret al energiei se obține pentru $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_z = 1$ și îi corespunde funcția de undă (3.5) cu aceste valori ale numerelor cuantice. Al doilea nivel discret corespunde la următoarele trei posibilități ale valorilor numerelor cuantice: (1) $n_x = 2$, $n_y = 1$, $n_z = 1$; (2) $n_x = 1$, $n_y = 2$, $n_z = 1$; (3) $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_z = 2$. Corespunzător există 3 funcții de undă distincte. Al treilea nivel de energie corespunde la următoarele trei posibilități ale numerelor cuantice: (1) $n_x = n_y = 2$, $n_z = 1$, (2) $n_x = 1$, $n_y = n_z = 2$, (3) $n_x = 2$, $n_y = 1$, $n_z = 2$. Aceștia le corespund trei funcții de undă distincte. Considerăm acum că cristalul de dimensiuni L_x , L_y , L_z face parte dintr-un cristal infinit. În acest caz condițiile de frontieră (3.1) se înlocuiesc cu condițiile de periodicitate Born-Karman

$$\Psi_x(x) = \Psi_x(x + L_x); \Psi_y(y) = \Psi_y(y + L_y); \Psi_z(z) = \Psi_z(z + L_z) \quad (3.7)$$

În acest caz este convenabil să căutăm soluții de forma unor unde progresive $\Psi_z(z) = C \exp(ik_z z)$; am scris ca exemplu funcția de undă pe direcția z . Din condiția de normare se obține $C = (1/L_z)^{1/2}$. Prin urmare, funcția de undă totală a electronului este

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{1}{L_x L_y L_z} \right)^{1/2} \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \quad (3.8)$$

Folosind condițiile de periodicitate (3.7) se obțin valorile discrete ale componentelor vectorului de undă

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x; k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y; k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z; n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (3.9)$$

Substituind funcția de undă (3.8) în ecuația lui Schrödinger se obțin valorile cuantificate ale energiei electronului

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (3.10)$$

Nivelul $E_1 = (\hbar^2/2m) (4\pi^2/L^2)$, este de 6 ori degenerat, adică are această valoare pentru $(n_x, n_y, n_z) = (100), (-100), (010), (0-10), (001), (00-1)$, cărora le corespund șase funcții de undă diferite. Nivelul $E_2 = 2 E_1$ este de 12 ori degenerat adică are aceeași valoare pentru $(n_x, n_y, n_z) = (110), (-110), (1-10), (-1-10), (011), (0-11), (01-1), (0-1-1), (101), (-101), (10-1), (-10-1)$ cărora le corespund 12 funcții de undă diferite. Nivelul $E_3 = 3 E_1$ și este de 8 ori degenerat, adică are aceeași valoare pentru $(n_x, n_y, n_z) = (111), (-111), (1-11), (11-1), (-1-11), (1-1-1), (-11-1), (-1-1-1)$ și corespunzător opt funcții de undă diferite. De exemplu

$$\Psi(-11-1) = \left(\frac{1}{L} \right)^{3/2} \exp \left[i \frac{2\pi}{L} (-x + y - z) \right]$$

Pentru simplitate am considerat $L_x = L_y = L_z$.

Densitatea de stări

Pentru a calcula densitatea de stări dintr-o pătură sferică din spațiul k , de grosime dk , trebuie să împărțim volumul acestei pături $4\pi k^2 dk$ la volumul unei stări, care în cazul când sunt satisfăcute condițiile de periodicitate (3.7) este egal cu $(2\pi)^3/V$ unde $V = L_x L_y L_z$ este volumul cristalului considerat

$$g(k)dk = \frac{2}{V} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{1}{\pi^2} k^2 dk \quad (3.11)$$

unde am introdus factorul 2 pentru a lua în considerare degenerarea de spin și am împărțit la volumul cristalului, astfel că densitatea de stări este definită pe unitatea de volum. Densitatea de stări de energie

$$g(E)dE = g(k)dk; g(E) = g(k)\left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1}; E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad (3.12)$$

$$g(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}$$

Densitatea de stări de energie în funcție de energie este reprezentată în Fig. 7.3. Ea se măsoară uzual în $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$.

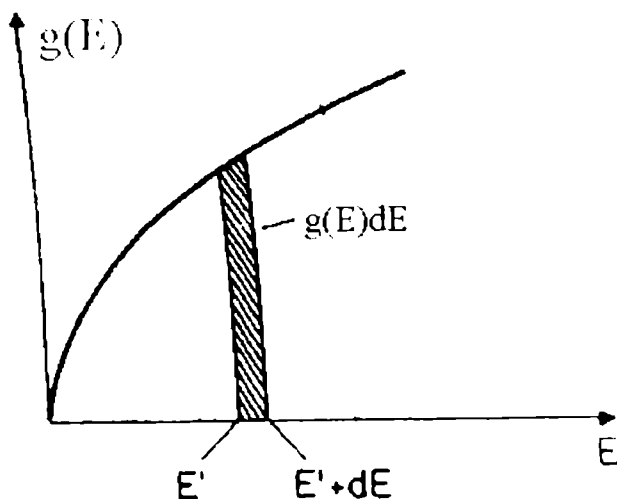


Fig. 7.3

În cazul când se folosesc condițiile de frontieră (3.1) volumul unei stări în spațiul k este $(\pi/L)^3$, de 8 ori mai mic decât în cazul când se folosesc condițiile de periodicitate, însă de această dată și numărătorul relației (3.11) se împarte la opt deoarece valorile componentelor vectorului de undă sunt mărimi pozitive și deci sunt situate numai în primul octant din sferă. Se obține deci aceeași valoare a densității de stări ca în cazul analizat mai sus.

Energia Fermi la 0 K

Sistemul de elctroni liberi care nu interacționează între ei și care se supune principiului de excluziune al lui Pauli se numește gaz Fermi. Atunci când în acest sistem electronii interacționează între ei, acestase numește lichid Fermi. În cele ce urmează ne referim la gazul Fermi. Să presupunem că în cristalul de volum V se găsesc n electroni pe unitatea de volum și deci în total nV electroni. La 0 K

electronii ocupă succesiv toate nivele de energie (câte doi electroni pe nivel, în acord cu principiul lui Pauli) începând cu starea cea mai de jos până la un ultim nivel, care se numește energie Fermi și se notează cu E_F . Nivelul Fermi separă la 0 K stările ocupate de stările neocupate cu electroni. Când gazul Fermi se găsește într-o vale de potențial de formă rectangulară energia Fermi în spațiul k corespunde la o suprafață sferică cu rază k_F , vectorul de undă Fermi, adică $E_F^0 = \hbar^2 k_F^2 / 2m$. Pentru a găsi numărul de stări ocupate cu cei nV electroni trebuie să împărțim volumul unei sfere de rază k_F la volumul unei stări. Numărul acestor stări trebuie să fie egal cu $nV/2$. Prin urmare

$$\frac{4\pi k_F^3}{(2\pi)^3} = \frac{nV}{2}; k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}; E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.13)$$

Calculul a fost efectuat pentru cazul când sunt aplicabile condițiile de periodicitate (3.7). Pentru cazul când sunt aplicabile condițiile de frontieră (3.1) se obține același rezultat (pe baza acelorași argumente discutate la densitatea de stări). Se definește viteza la suprafața Fermi a electronului prin relația $m v_F = \hbar k_F$. Se definește temperatura Fermi prin relația $k_B T_F = E_F^0$. Se definește, de asemenea, o rază caracteristică a electronului r_0 prin acea că volumul ipotetic ocupat de un electron liber în metal este

$$\frac{4\pi r_0^3}{3} = \frac{1}{n} \frac{1}{a_0^3}$$

unde a_0 este raza Bohr, astfel că r_0 este adimensional. În Tabela 7.1 se dau valorile parametrilor caracteristici pentru câteva metale. O consecință importantă a principiului lui Pauli este că gazul Fermi, în contrast cu un gaz clasic, are energia internă diferită de zero la $T = 0$ K. Densitatea de energie internă U a unui sistem este valoarea medie a energiei peste toate stările

$$U = \int_0^{E_F^0} E g(E) dE = \frac{(2m)^{1/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F^0} E^{3/2} dE = \frac{3}{5} \frac{(2m)^{1/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E_F^0)^{5/2} = \frac{3}{5} n E_F^0 \quad (3.14)$$

unde am avut în vedere (3.13). Această energie este cu multe ordine de mărime mai mare decât energia internă a unui gaz clasic la $T = 300$ K. În multe cazuri

pentru descrierea electronilor de conducție într-un metal este suficient să utilizăm rezultatele obținute la 0 K.

Tabela 7.1

Metal	$n(10^{22} \text{ cm}^{-3})$	$k_F(10^8 \text{ cm}^{-1})$	$v_F(10^8 \text{ cm/s})$	$E_F^0(\text{eV})$	$T_F(10^4 \text{ K})$	r_s
Li	4,62	1,11	1,29	4,70	5,45	3,27
Na	2,53	0,91	1.05	3,14	5,64	1,99
Cs	0,86	0,63	0,74	1,53	1,78	5,71
Al	18,07	1,75	2,08	11,65	13,52	2,07
Cu	8,47	1,36	1,57	7.08	8,16	2,67
Ag	5,86	1,20	1,39	5,50	6,38	
Au	5,9	1,20	1,39	5,52	6,41	3,01

7.4. Statistica Fermi

În cele ce urmează considerăm gazul Fermi la temperatură finită. Ne propunem să determinăm funcția de distribuție a electronilor, $f(E, T)$, pe stările de energie, adesea denumită și probabilitatea de ocupare. Considerăm un sistem atomic cu nivele de energie uniparticulă, E_i , situate foarte aproape unul de altul ca într-un solid. Considerăm acum noi nivele de energie, pe care le notăm cu E_j , fiecare astfel de nivel constând din multe nivele E_i . Notăm degenerarea acestor nivele cu g_j și numărul de ocupare a lor cu n_j ; atât g_j cât și n_j sunt numere mari și principiul lui Pauli impune $n_i \leq g_i$. Condiția pe care trebuie să o îndeplinească un sistem pentru ca nivelele sale de energie să se afle în echilibru este ca energia sa liberă F să fie staționară în raport cu variația numerelor relative de ocupare a nivelelor, adică

$$\delta F = \sum_j \frac{\partial F}{\partial n_j} \delta n_j = 0 \tag{4.1}$$

și în plus trebuie să fie satisfăcută condiția de conservare a numărului de particule

$$\sum_j \delta n_j = 0 \tag{4.2}$$

Pentru cazul particular al schimbului de electroni dintre două nivele arbitrare k și l aceste condiții de echilibru se scriu

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} \delta n_k + \frac{\partial F}{\partial n_l} \delta n_l = 0$$

$$\delta n_k + \delta n_l = 0 \quad (4.3)$$

Din aceste două relații rezultă că derivatele energiei libere în raport cu numerele de ocupare trebuie să fie egale

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{\partial F}{\partial n_l} \quad (4.4)$$

Deoarece aceste două nivele au fost luate la întâmplare la echilibru toate derivatele $\partial F / \partial n_i$ trebuie să fie egale între ele și notăm această mărime cu o constantă, μ , pe care o numim potențial chimic

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n_j} \quad (4.5)$$

Să calculăm în continuare energia liberă a sistemului de electroni. Energia liberă se definește cu ajutorul relației

$$F = U - TS \quad (4.6)$$

unde

$$U = \sum_j n_j E_j \quad (4.7)$$

este energia internă și S este entropia

$$S = k_B \ln P \quad (4.8)$$

unde P reprezintă numărul de posibilități de distribuție a electronilor pe stările E_j . Numărul de posibilități de aranjare a unui electron pe nivelul E_j este g_j . Pentru cel de al doilea electron numărul de posibilități de aranjare pe același nivel E_j este $g_j - 1$ și așa mai departe. Numărul de posibilități de a aranja n_j electroni în poziții definite pe nivelul de energie E_j este

$$g_j (g_j - 1)(g_j - 2) \dots (g_j - n_j + 1) = \frac{g_j!}{(g_j - n_j)!}$$

Totuși, aranjamentele care constă în schimbarea electronilor (între ei) pe nivelul de energie nu sunt discernabile. Deoarece există $n_j!$ asemenea posibilități, numărul total de posibilități distincte (combinații) de distribuție a n_j electroni pe nivelul E_j este dat de

$$\frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!}$$

Numărul total P de posibilități de realizare a întregului sistem este egal cu produsul tuturor posibilităților de ocupare a fiecărui nivel

$$P = \prod_j \frac{n_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \quad (4.9)$$

Prin urmare, entropia este dată de expresia

$$S = k_B \sum_j [\ln g_j! - \ln n_j! - \ln(g_j - n_j)!] \quad (4.10)$$

unde factorialii pot fi înlocuiți folosind formula aproximativă a lui Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (\text{pentru } n \text{ mare})$$

Definim potențialul chimic ca derivata energiei libere în raport cu numărul de ocupare a unui nivel arbitrar E_j

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n_j} = E_j + k_B T \ln \frac{n_j}{g_j - n_j} \quad (4.11)$$

de unde numărul de ocupare n_j este dat de expresia

$$n_j = g_j \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{E_j - \mu}{k_B T}\right) + 1} \right) \quad (4.12)$$

Probabilitatea ca o stare cuantică să fie ocupată (stările degenerate sunt de asemenea considerate distincte în acest caz) este dată de funcția de distribuție $f(E, T)$

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (4.13)$$

Aceasta este funcția de distribuție Fermi. Ea este funcția de distribuție pentru particulele care au proprietatea că fiecare stare cuantică poate fi ocupată numai de o singură particulă. Pentru electroni și toate particulele cu spin $\frac{1}{2}$ această funcție de distribuție garantează că se aplică principiul lui Pauli. Totuși distribuția Fermi nu este aplicabilă numai la particule cu spin $\frac{1}{2}$. Ea este aplicabilă, de asemenea la sisteme de atomi sau molecule care sunt distribuite pe poziții fixe predeterminate, astfel încât numai un atom sau o moleculă poate ocupa o astfel de poziție. Se aplică de asemenea în termodinamica defectelor, la solubilitatea gazelor în solide și la adsorbția atomilor sau moleculelor pe suprafețe. Semnificația potențialului chimic μ se poate înțelege ușor dacă ne referim la cazul limită $T = 0 \text{ K}$. La 0 K funcția Fermi est o funcție treaptă

$$f(E, 0) = \begin{cases} 0, & E > \mu \\ 1, & E < \mu \end{cases} \quad (4.14)$$

La 0 K potențialul chimic al electronilor este egal cu energia Fermi

$$\mu(T = 0 \text{ K}) = E_F^0 \quad (4.15)$$

Existența acestei relații face ca adeseori să se spună nivel Fermi în loc de potențial chimic. Acesta se notează cu E_F și este în acest caz dependent de temperatură. Pe Fig. 7.4 se reprezintă funcția de distribuție Fermi în funcție de $E/k_B T$.

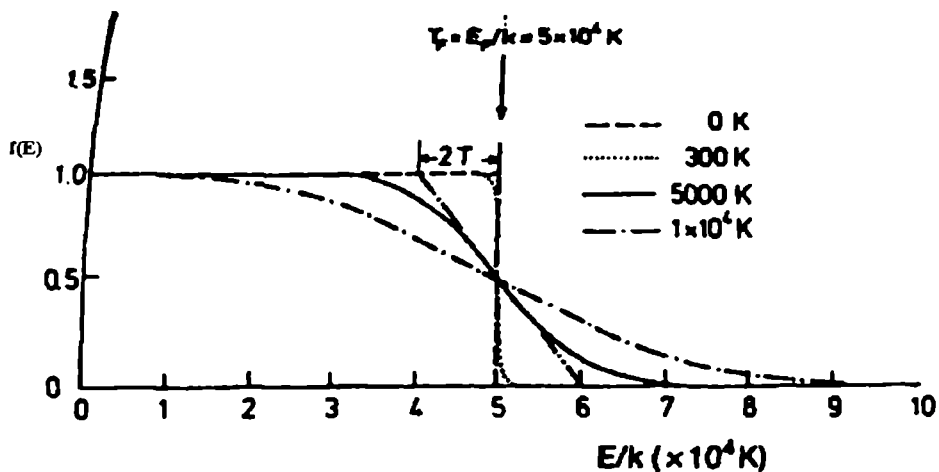


Fig. 7.4

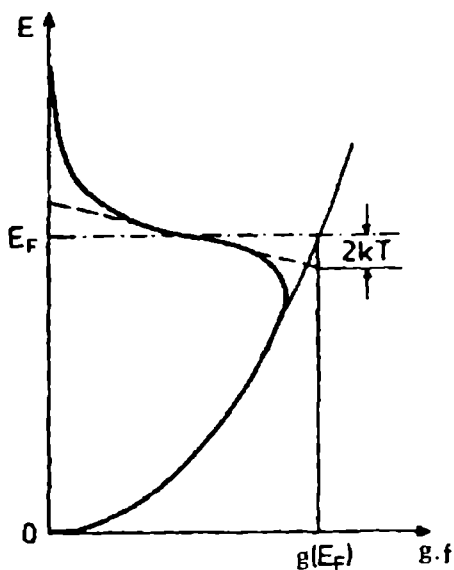


Fig. 7.5

Se observă că la temperaturi finite există o probabilitate diferită de zero de ocupare cu electroni a stărilor de energie situate deasupra nivelului Fermi. De o parte și de alta a nivelului Fermi există o deviere a funcției de distribuție de la funcția treaptă de ordinul $2k_B T$. La o temperatură dată numai o fracțiune mică din

electroni capătă energie pentru a trece deasupra nivelului Fermi. Aceasta contribuie, așa cum vom observa în paragraful următor, la capacitatea calorică a gazului de electroni. În semiconductorii nedegenerați este satisfăcută condiția $E - E_F \gg k_B T$ și funcția de distribuție Fermi trece în funcția de distribuție clasică Boltzmann

$$f(E, T) = \exp[-(E - E_F)/k_B T]$$

7.5. Capacitatea calorică a electronilor în metalul tridimensional

Pentru concentrația electronilor de conducție într-un metal, care este de ordinul 10^{22} cm^{-3} , ne-am aștepta ca la capacitatea calorică fonică să se adauge o capacitate calorică a electronilor, care în acord cu legea de echipartiție a energiei, ar avea valoarea $c_v = 3nk_B/2$, cel puțin la temperaturi înalte. Însă experiența arată că în metale capacitatea calorică este cea dată de legea Dulong–Petit, adică cea fonică. Explicația este simplă: într-un metal, spre deosebire de gazul clasic, electronii își cresc energia numai dacă se pot deplasa pe stări vecine libere (neocupate). Așa cum vom estima mai jos fracțiunea din concentrația de electroni care pot să-și crească energia este de ordinul $1/100$. În Fig. 7.5 se reprezintă $g(E)$ $f(E) = dn/dE$ în funcție de energie. Aria de sub curba plină reprezintă stările ocupate cu electroni. Creșterea temperaturii deasupra lui 0 K permite electronilor dintr-un interval $\leq k_B T$ de sub nivelul Fermi să treacă într-un interval de energie $\leq k_B T$ situat deasupra nivelului Fermi. Tangenta la curbă, reprezentată cu linie întreruptă, intersectează axa energiei la $E_F + 2k_B T$. Presupunem, în acord cu Fig. 7.5, că funcția de distribuție este extinsă (variază) în jurul lui E_F pe aproximativ $4k_B T$ și prin urmare numai o fracțiune egală cu $4k_B T/E_F$ din concentrația totală n de electroni liberi pot să absoarbă energie termică. Dacă presupunem că fiecare electron absoarbe aproximativ energia $k_B T$ atunci energia termică totală absorbită de electronii excitați termic este de ordinul

$$U \propto \frac{4k_B T}{E_F} n k_B T = \frac{4(k_B T)^2 n}{E_F}$$

și prin urmare capacitatea calorică dată de acești electroni este

$$c_v = \frac{\partial F}{\partial T} \propto \frac{8k_B n T}{T_F} \quad (5.1)$$

unde $T_F = E_F/k_B$ este temperatura Fermi. Așa cum rezultă din Tabela 7.1 T_F este de ordinul 10^5 K astfel că raportul T/T_F este neglijabil de mic și deci și contribuția

capacității electronice la capacitatea calorică a metalului este neglijabilă în raport cu capacitatea calorică fononică. Prezentăm în continuare calculul exact al capacității calorice electronice.

Creșterea energiei interne pe unitatea de volum a gazului Fermi de electroni prin încălzirea acestuia de la 0 K la temperatura T este dată de expresia

$$U(T) = \int_0^{\infty} E g(E) f(E, T) dE - \int_0^{E_F} E g(E) dE \quad (5.2)$$

Scriem relația

$$E_F \cdot n = E_F \int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE \quad (5.3)$$

unde n este concentrația totală a electronilor. Diferențiem (5.2) și (5.3) și obținem

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{\infty} E g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \quad (5.4)$$

$$0 = E_F \frac{\partial n}{\partial T} = \int_0^{\infty} E_F g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \quad (5.5)$$

Scăzând (5.5) din (5.4) rezultă

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{\infty} (E - E_F) g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \quad (5.6)$$

Derivata $\partial f / \partial T$ are valoare semnificativă în intervalul $\pm 2k_B T$ din jurul lui E_F , unde variază f. În acest interval g (E) este aproximativ constant și egal cu g (E_F), astfel că scriem (5.6)

$$c_V = g(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T} dE \quad (5.7)$$

Având în vedere că derivata funcției Fermi (4.13) este dată de expresia

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{E - E_F}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1\right]^2} \quad (5.8)$$

efectuând schimbarea de variabilă $x = (E - E_F)/k_B T$ expresia capacității calorice fononice devine

$$c_V = k_B^2 T g(E_F) \int_{-E_F/k_B T}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad (5.9)$$

Limita inferioară a integralei poate fi extinsă la minus infinit deoarece pentru $x \leq -E_F/k_B T$ integrandul aduce contribuție neglijabilă la integrală. Astfel

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3} \quad (5.10)$$

Găsim astfel expresia generală a capacității calorice a electronilor "liberi" în metale

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} g(E_F) k_B^2 T \quad (5.11)$$

În deducerea acestei expresii nu am folosit forma explicită a densității de stări $g(E)$ astfel că ea este valabilă și în cazul când densitatea de stări deviază de la valoarea obținută pentru gazul de electroni liberi, ceea ce este de așteptat în majoritatea cazurilor. Astfel, expresia (5.11) este folosită pentru determinarea densității de stări la nivelul Fermi $g(E_F)$ în metale din măsurarea capacității calorice electronice. Să exprimăm în cazul gazului de electroni liberi pe $g(E_F)$ în funcție de concentrația electronilor. În metale deoarece $T \ll T_F$ se scrie

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE$$

și

$$g(E) = g(E_F) \left(\frac{E}{E_F} \right)^{1/2}$$

de unde

$$n = \frac{2}{3} g(E_F) E_F \quad (5.12)$$

și

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{k_B T}{E_F} = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} = \gamma T \quad (5.13)$$

Diferența dintre acest calcul exact și evaluarea aproximativă (5.1) este că apare factorul $\pi^2/2$ în locul factorului 8. Dependența liniară de temperatură a capacității calorice electronice este confirmată experimental. La temperaturi joase unde contribuția fononică la capacitatea c_V variază după relația lui Debye cu T^3 capacitatea calorică totală este dată de expresia

$$c_V = \gamma T + A T^3$$

unde γ și A sunt constante caracteristice ale materialului. La temperaturi suficient de joase domină termenul electronic, care este liniar în T . Este convenabil să se reprezinte valorile experimentale sub forma lui c_V / T în funcție de T^2

$$\frac{c_V}{T} = \gamma + A T^2 \quad (5.14)$$

deoarece punctele se vor așeza pe o linie dreaptă cu panta A și ordonata la origine γ . O astfel de dreaptă pentru cupru este reprezentată în Fig. 7.6.

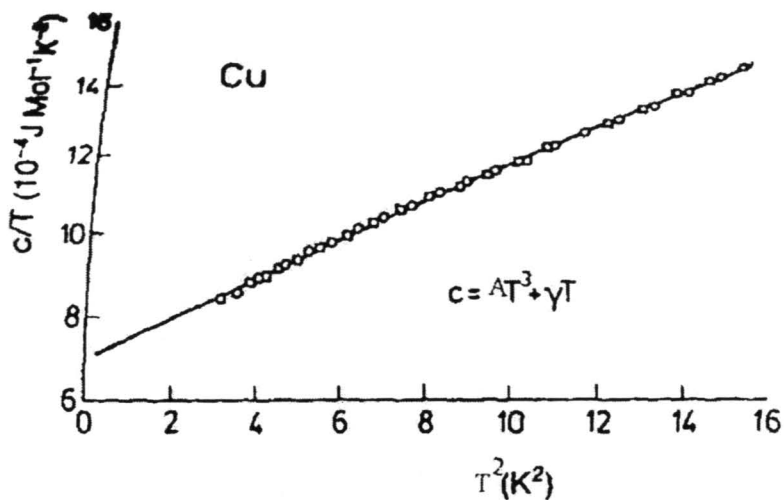


Fig. 7.6

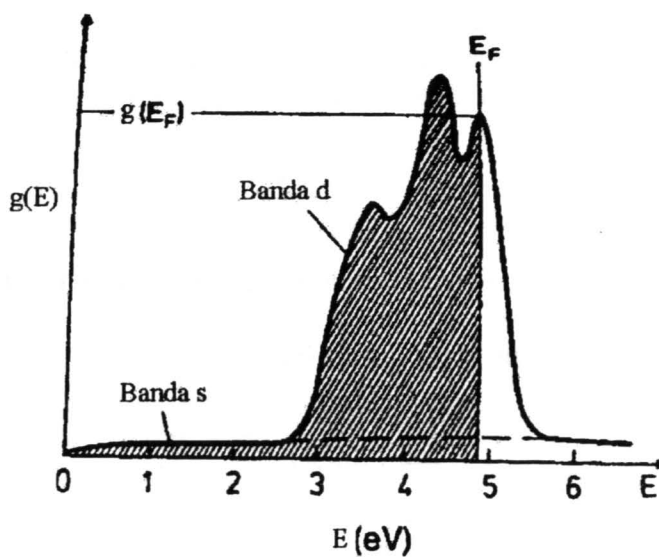


Fig. 7.7

În Tabela 7.2 se dau valorile lui γ determinate experimental pentru diverse metale precum și valorile teoretice calculate pe baza modelului electronilor liberi (ec. (5.13)).

Tabela 7.2

Metal	γ_{exp} ($10^{-3} \text{ J/Mol.K}^2$)	$\gamma_{\text{exp.}} / \gamma_{\text{teor}}$
Li	1,7	2,3
Na	1,7	1,5
K	2,0	1,1
Cu	0,69	1,37
Ag	0,66	1.02
Al	1,35	1,6
Fe	4,98	10,0
Co	4,98	10,3
Ni	7,02	15,3

Există discrepanță mare între valorile experimentale și cele teoretice la Fe, Co, Ni. Aceasta se datorează contribuției benzii d la densitatea de stări la aceste metale de tranziție. Densitatea de stări la aceste metale de tranziție este reprezentată în Fig. 7.7. Se observă o contribuție puternică a electronilor d în vecinătatea nivelului Fermi în comparație cu electronii s.

7.6. Capacitatea calorică electronică a metalului bidimensional

Considerăm un metal bidimensional cu suprafața $S = L_x L_y$. Densitatea de stări de energie este dată de relația (2.11)

$$g(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (6.1)$$

și nu depinde de energie. Capacitatea calorică electronică este dată de relația (5.11) deoarece în deducerea acestei relații nu se specifică dependența de energie a densității de stări (care depinde de dimensionalitatea gazului de electroni). Scriem densitatea electronilor (pe unitatea de suprafață), având în vedere că într-un metal $T \ll T_F$,

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{m}{\pi \hbar^2} E_F = g(E_F) E_F ; \quad g(E_F) = \frac{n}{E_F} \quad (6.2)$$

deoarece $g(E) = g(E_F)$, nu depinde de energie. Prin urmare (5.11) devine

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} \frac{n}{E_F} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{3} n k_B \frac{T}{T_F} \quad (6.3)$$

unde T_F este temperatura Fermi. $n = 1/a^2$ unde a este constanta rețelei cristaline. Energia medie a electronului la 0 K pentru gazul bidimensional este dată de expresia

$$\bar{U} = \frac{\int_0^{E_F} E g(E) dE}{\int_0^{E_F} g(E) dE} = \frac{E_F}{2} \quad (6.4)$$

În relația (5.2) am considerat $f(E, T) \approx 1$. Dacă introducem în (5.2) expresia funcției Fermi, atunci

$$\frac{n}{E_F} \int_0^\infty \frac{dE}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} = n$$

de unde rezultă

$$E_F^0 = E_F(T) + k_B T \ln \left[\exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right) + 1 \right]$$

de unde rezultă că în cazul bidimensional nivelul Fermi este practic insensibil cu temperatura și în loc de E_F^0 scriem E_F . Să luăm ca exemplu grafitul. Grafitul are structură lamelară, astfel că un strat poate fi considerat un cristal bidimensional. Celula unitate este de formă hexagonală cu bază (de tip fagure) și are latura $a = 0,142$ nm. Electronii π ai grafitului, câte un electron pe atom, sunt constrânși să se miște numai în planul stratului, astfel că gazul de electroni (pe care-i considerăm liberi) este bidimensional. Densitatea de electroni pe unitatea de suprafață este

$$n = \frac{6}{3} \frac{1}{A} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^2} = 3.10^{19} \text{ electroni} / m^2$$

unde A este aria celulei unitate iar $6/3$ este numărul de noduri care aparțin celulei unitate. Se obține $k_F = 14,74 \text{ (nm)}^{-1}$, $E_F^0 = 9 \text{ eV}$, iar capacitatea calorică este $8,2 \cdot 10^{-1} \text{ J/mol.K}$. Capacitatea calorică totală a rețelei bidimensionale, fononică plus electronică, la temperaturi joase este, având în vedere rezultatele obținute în cap.6,

$$c_v = AT^2 + \gamma T$$

care poate fi scrisă sub forma

$$\frac{c_v}{T} = AT + \gamma \quad (6.5)$$

c_v / T în funcție de T este o dreaptă cu panta A și ordonata la origine egală cu γ .

7.7. Capacitatea calorică a metalului unidimensional

Considerăm un lanț de atomi de lungime L și constant arețelei a . Densitatea de stări pe unitatea de lungime este dată de relația (1.8)

$$g(E) = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (7.1)$$

Energia medie pe electron la 0 K este

$$\bar{U} = \frac{\int_0^{E_F^0} E g(E) dE}{\int_0^{E_F^0} g(E) dE} = \frac{E_F^0}{3}$$

Capacitatea calorică electronică este dată de relația (5.11) unde $g(E_F)$ este dat de (7.1) pentru $E \equiv E_F$. Scriem la 0 K

$$\int_0^{E_F^0} g(E) dE = n; \quad \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \int_0^{E_F^0} \frac{dE}{\sqrt{E}} = n; \quad n = 2 \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} (E_F^0)^{1/2} = 2E_F^0 g(E_F^0)$$

$$g(E_F^0) = \frac{n}{2E_F^0}$$

Substituind $g(E_F^0)$ în (5.11) obținem

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} \frac{n}{2E_F^0} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{6} n k_B \frac{T}{T_F} \quad (7.2)$$

Capacitatea calorică fononică la temperaturi joase a rețelei unidimensionale depinde de asemenea liniar de temperatură așa cum rezultă din formula (6.5.4). Se obține $C_f/C_e = T_D/2T_F$ care este egal cu aproximativ 10^{-2} . Deoarece ambele capacități depind liniar de temperatură nu le putem separa experimental. Pentru a găsi dependența de temperatură a nivelului Fermi scriem prima relație (7.1) sub forma

$$n = \int_0^\infty g(E) f(E, T) dE; \quad g(E) = g(E_F^0) \frac{\sqrt{E_F^0}}{\sqrt{E}} = \frac{n}{2\sqrt{E_F^0}} \frac{1}{\sqrt{E}};$$

$$n = \frac{n}{2\sqrt{E_F^0}} \int_0^\infty \frac{E^{-1/2} dE}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} = \frac{n}{2\sqrt{E_F^0}} \sqrt{E_F} \left[2 - \frac{\pi^2}{2.6} \frac{k_B^2 T^2}{(E_F)^2} + \dots \right] \quad (7.3)$$

$$1 = \sqrt{\frac{E_F}{E_F^0}} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \frac{k_B^2 T^2}{(E_F)^2} \right]; \quad E_F(T) = E_F^0 \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2} \right]$$

E_F la numitorul expresiei din paranteză a fost luat egal cu E_F^0 .

7.8. Ecranarea electrostatică într-un gaz Fermi. Tranziția Mott

Să presupunem că într-un metal introducem din exterior o sarcină electrică punctiformă q (de exemplu un defect încărcat). În jurul sarcinii concentrația electronilor va fi perturbată așa fel ca această redistribuire a electronilor să anihileze câmpul electric al sarcinii introduse. Astfel în jurul acestei sarcini concentrația electronilor $n(\vec{r})$ va depinde de poziție. În absența acestei sarcini concentrația electronilor era n_0 (concentrație uniformă în tot metalul, care asigura condiția de neutralitate electrică: în orice volum mic din metal concentrația

electronilor liberi este egală cu concentrația ionilor). Datorită introducerii sarcinii electrice din exterior în jurul acesteia apare o abatere de la neutralitatea electrică și deci o sarcină spațială – $q[n(\vec{r}) - n_o]$. Această sarcină spațială determină un câmp electric care derivă dintr-un potențial electrostatic $\phi(\vec{r})$ ce poate fi găsit din ecuația lui Poisson

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_o} = \frac{q}{\epsilon_o} [n(\vec{r}) - n_o] \quad (8.1)$$

Pentru rezolvarea problemei trebuie să găsim o a doua ecuație dintre sarcina spațială și potențialul electrostatic. Potențialul chimic este corelat cu concentrația n_o prin relația (3.13)

$$\mu = E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_o)^{2/3} \quad (8.2)$$

Prin analogie vom scrie

$$E_F(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(\vec{r})]^{2/3} \quad (8.3)$$

Potențialul electrochimic

$$\mu = E_F(\vec{r}) - q\phi(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(\vec{r})]^{2/3} - q\phi(\vec{r}) \quad (8.4)$$

Această relație este valabilă în cazul când potențialul electrostatic variază slab pe o distanță comparabilă cu lungimea de undă asociată electronului; această aproximație se numește aproximația Thomas–Fermi. Potențialul electrochimic trebuie să fie constant în întregul material, astfel că egalând membrul drept al ecuației (8.4) cu cel al ecuației (8.2) rezultă

$$\frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(\vec{r})]^{2/3} - q\phi(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n_o]^{2/3} \quad (8.5)$$

de unde

$$q\varphi(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left([n(\vec{r})]^{2/3} - n_o^{2/3} \right) \quad (8.6)$$

Efectuăm dezvoltarea în serie

$$n^{2/3}(\vec{r}) = n_o^{2/3} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{n(\vec{r}) - n_o}{n_o} + \dots \right)$$

ec.(8.6) devine

$$q\varphi(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_o)^{2/3} \frac{2}{3} \frac{n(\vec{r}) - n_o}{n_o} = \frac{2}{3} E_F(n_o) \frac{n(\vec{r}) - n_o}{n_o} \quad (8.7)$$

Introducând (8.7) în (8.1) se obține

$$\nabla^2 \varphi = \frac{2}{3} \frac{n_o q^2 \varphi}{\varepsilon_o E_F(n_o)} = \lambda^2 \varphi \quad (8.7)$$

$$\lambda^2 = \left(\frac{3}{\pi^4} \right)^{1/3} \frac{m}{\varepsilon_o} \left(\frac{q}{\hbar} \right)^2 n_o^{1/3}$$

$1/\lambda = r_{TF}$ este lungimea de ecranare Thomas–Fermi. Introducând raza Bohr scriem raza de ecranare sub forma

$$r_{TF} = 0,5 \left(\frac{n_o}{a_o^3} \right)^{-1/6} \quad a_o = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_o}{mq^2} \quad (8.8)$$

Lungimea de ecranare crește cu scăderea concentrației electronilor. Pentru Cu, $n_o = 8,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ se obține $r_{TF} = 0.055 \text{ nm}$. Pentru a găsi potențialul de ecranare trebuie să rezolvăm ecuația (8.7) pe care o rescriem în coordonate sferice

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \varphi(r) = \lambda^2 \varphi(r) \quad (8.9)$$

Căutăm o soluție de forma $r\phi(r) = A \exp(-\lambda r) + B \exp(\lambda r)$. Pentru $r \rightarrow \infty$, $\phi = 0$ și deci $B = 0$. Soluția ecuației (8.9) este de forma

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \exp(-\lambda r) \quad (8.10)$$

Acesta este potențialul Coulomb ecranat. El este reprezentat în Fig. 7.8. Pe aceeași figură este reprezentat și potențialul coulomb neecranat.

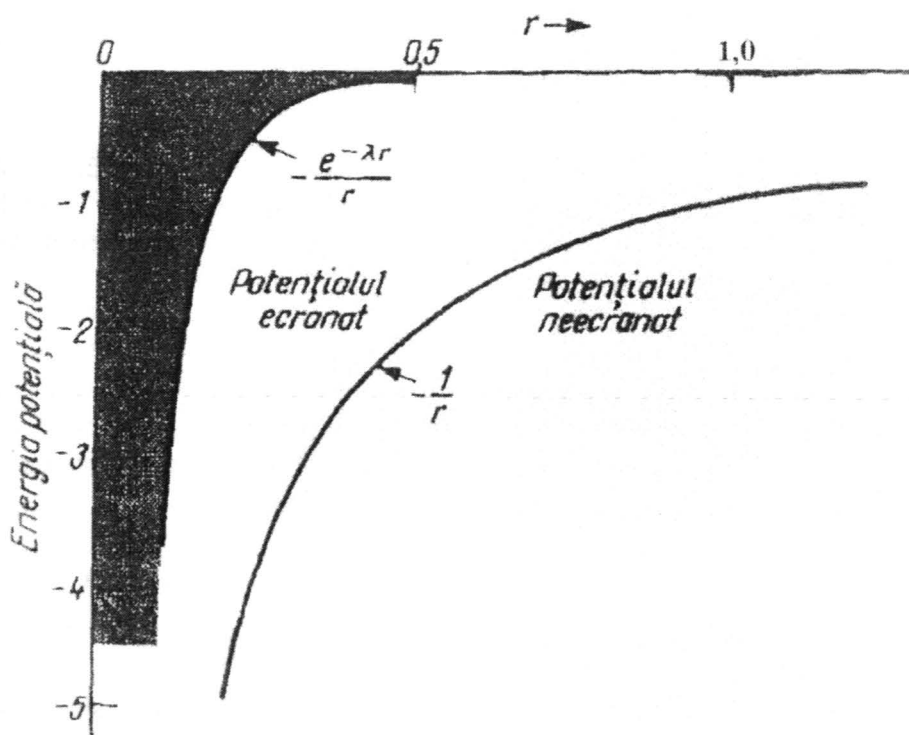


Fig. 7.8

Datorită ecranării electrostatice electronii de valență de cea mai mare energie dintr-un metal nu sunt localizați deoarece aceștia nu pot fi menținuți în câmpul determinat de potențialul miezului ionic. De asemenea, fenomenul de ecranare electrostatică ne dă posibilitatea să înțelegem tranziția Mott care este o tranziție bruscă de la starea metalică la starea izolatoare sau semiconductoare. Peste o anumită valoare critică n_c a concentrației electronilor lungimea de ecranare r_{TF} devine atât de mică încât electronii nu mai pot rămâne pe stările legate; ei devin liberi și materialul se comportă ca un metal. Sub această concentrație critică valea de potențial a câmpului de ecranare se extinde pe o distanță suficient de mare pentru ca stările legate să poată fi posibile. În acest caz electronul este localizat într-o legătură ionică sau covalentă. Astfel de stări localizate corespund

prin definiție materialelor izolatoare în care cele mai înalte stări ocupate formează stări localizate. Presupunem că o stare legată într-un potențial de ecranare este posibilă dacă lungimea de ecranare este mult mai mare decât raza Bohr, a_0 , adică valoarea de potențial a unui ion pozitiv se întinde pe o distanță suficient de mare pentru a lega electronul

$$\begin{aligned} r_{TF}^2 &= \frac{1}{4} \frac{a_0}{n^{1/3}} \gg a_0^2 \\ n^{-1/3} &\gg a_0 \end{aligned} \quad (8.11)$$

Prin urmare, un material își pierde caracterul metalic atunci când distanța medie dintre electroni $n^{-1/3}$ devine mult mai mare decât raza Bohr. Are loc o tranziție abruptă la starea izolatoare. Asemenea tranziții au loc în oxizii metalelor de tranziție, în sticle și în semiconductorii amorfii.

7.9. Conductivitatea electrică și legea lui Ohm

Primul model de calcul al conductivității electrice într-un metal a fost elaborat de Drude (1900). Pe baza acestui model electronii "liberi" dintr-un metal sunt accelerați de către câmpul electric $\vec{E}$ și câmpul magnetic $\vec{B}$, forța care acționează asupra electronului fiind forța Lorentz

$$\vec{F} = -q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

și sunt frânați de către forța de frecare $m\vec{v}_D / \tau$ unde $\vec{v}_D = \vec{v} - \vec{v}_T$ este viteza de drift, care este viteza pe care o capătă electronul în câmpul aplicat; viteza de drift se adaugă la viteza termică $\vec{v}_T$ a electronului. În absența câmpului magnetic mișcarea electronului este descrisă de ecuația

$$m\dot{\vec{v}} = -q\vec{E} - \frac{m\vec{v}_D}{\tau} \quad (9.1)$$

τ este un coeficient care descrie frânarea și se numește timp de relaxare. Se numește timp de relaxare deoarece pentru cazul când se întrerupe câmpul electric $\vec{v}$ scade exponențial către viteza termică cu timpul de relaxare τ

$$\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-t/\tau} + \vec{v}_T$$

În condiții staționare $\dot{\vec{v}} = 0$ se obține

$$\vec{v}_D = -\frac{q\tau}{m} \vec{E}$$

iar densitatea de curent electric în direcția câmpului electric aplicat este dată de expresia

$$\begin{aligned} \vec{j} &= -nq\vec{v}_D = \frac{nq^2\tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E} \\ \sigma &= \frac{j}{E} = \frac{nq^2\tau}{m} \end{aligned} \quad (9.2)$$

σ se numește conductivitate electrică iar $\rho = 1/\sigma$ se numește rezistivitate electrică. Mărimea $\mu = v_D/E$ se numește mobilitatea electronului. Se scriu relațiile

$$\mu = \frac{q\tau}{m} ; \quad \sigma = nq\mu ; \quad \vec{j} = nq\mu \vec{E} \quad (9.3)$$

În acest model simplu toți electronii contribuie la curentul electric. Aceasta vine în contradicție cu principiul lui Pauli Conform acestui principiu electronii de sub nivelul Fermi situați mai în adâncime nu pot participa la curentul electric deoarece nu au stări vecine libere unde să treacă atunci când primesc o cantitate mică de energie de la câmpul extern. Să prezentăm acum apariția curentului electric ca rezultat al deplasării centrului sferei Fermi sub acțiunea câmpului electric (Fig. 7.9a). Dacă se aplică unui gaz electronic care umple sfera Fermi centrată în originea spațiului $\vec{k}$ un câmp electric la momentul $t = 0$ atunci după un timp τ sfera va fi deplasată într-un nou centru situat față de centrul inițial la distanța

$$\delta \vec{k} = -\frac{q\tau}{\hbar} \vec{E} \quad (9.4)$$

Această relație poate fi dedusă scriind prin analogie cu (9.1)

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -q\vec{E} - \frac{\hbar \delta \vec{k}}{\tau}$$

Datorită coliziunilor electronilor cu fononii, cu impuritățile și cu imperfecțiunile rețelei sfera deplasată poate fi menținută într-o stare staționară în câmpul electric. Densitatea de curent este dată de concentrația de electroni δn care se deplasează din partea albă în partea hașurată din Fig. 7.9a.

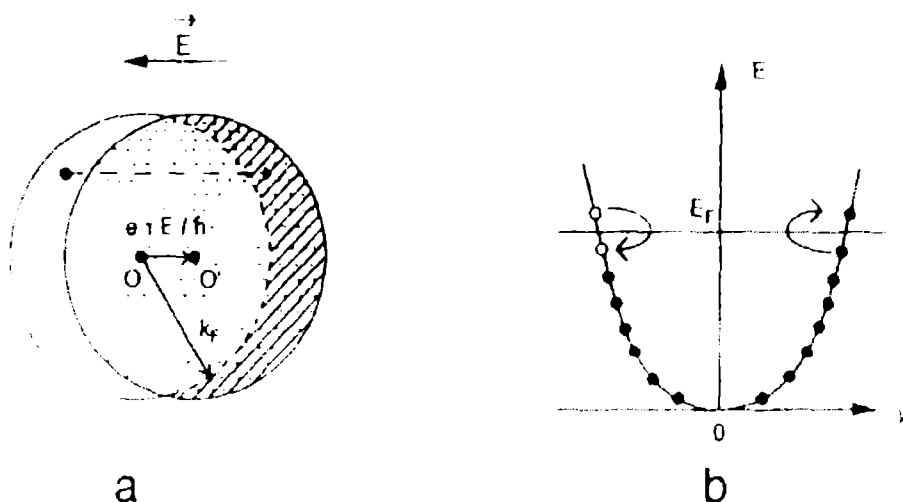


Fig. 7.9

$$j = -q \delta n v_F; \delta n = g(k_F) \delta k; g(k_F) = g(E_F) \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)_{k=k_F} = g(E_F) \frac{\hbar^2 k_F}{m} \quad (9.5)$$

$$\bar{j} = g(E_F) \frac{\hbar^2 k_F}{m} \frac{q \bar{E} \tau}{\hbar} q v_F = \sigma \bar{E}; \quad \sigma = g(E_F) q^2 v_F^2 \tau$$

Reamintim că

$$g(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_F} ; \quad n = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{2}{3} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}$$

$$g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$$

Substituind această ultimă relație în σ (9.5) și având în vedere că $E_F = (1/2) m v_F^2$ obținem pentru σ o expresie identică cu (9.2). Deoarece în relația (9.5.) a lui σ intervine $g(E_F)$ rezultă că la transportul curentului sunt implicați numai electronii din vecinătatea nivelului Fermi, așa cum se sugerează în Fig. 7.9b. Evident că la întreruperea câmpului electric electronii se deplasează sub influența coliziunilor înapoi din zona hașurată în zona albă și sfera Fermi revine în poziția inițială.

Rezistivitatea unui metal care conține atomi de impuritate se scrie sub forma

$$\rho = \rho_R + \rho_i \quad (9.6)$$

unde ρ_R este rezistivitatea determinată de împrăștierea pe vibrațiile rețelei iar ρ_i este rezistivitatea determinată de împrăștierea pe impurități. Această regulă de adunare a rezistivităților poartă numele de regula lui Matiesen. Așa cum am arătat mai sus

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{nq^2} \frac{1}{\tau}$$

τ este practic timpul dintre două coliziuni consecutive ale electronului cu vibrațiile rețelei sau cu impuritățile. Dacă notăm cu τ_R timpul de relaxare datorat coliziunilor cu vibrațiile rețelei iar cu τ_i timpul de relaxare datorat coliziunilor cu impuritățile atunci avem

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_i}$$

de unde rezultă relația (9.6).

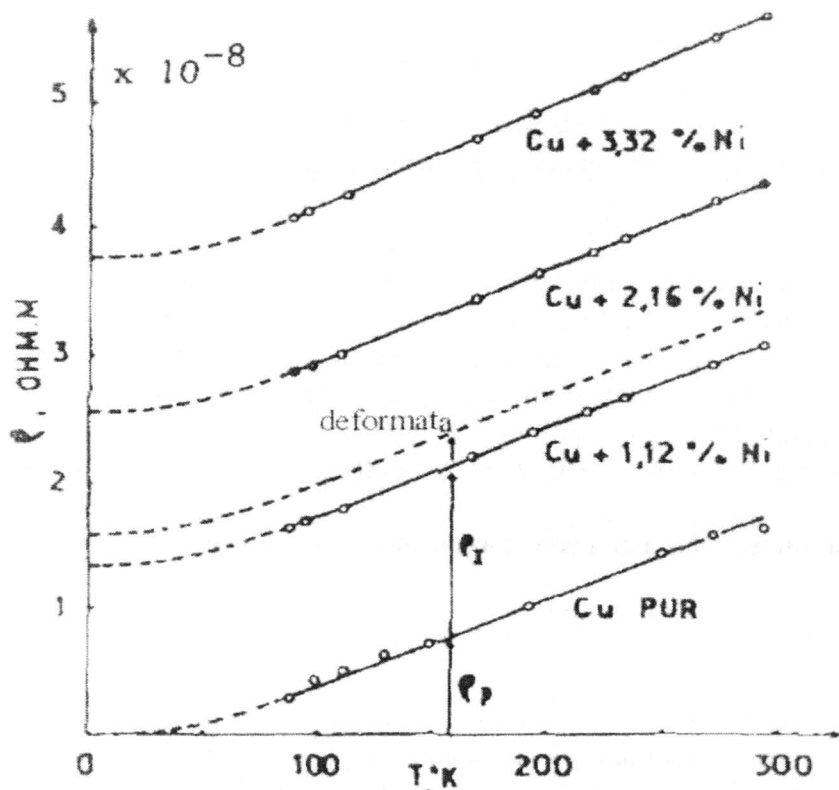


Fig. 7.10

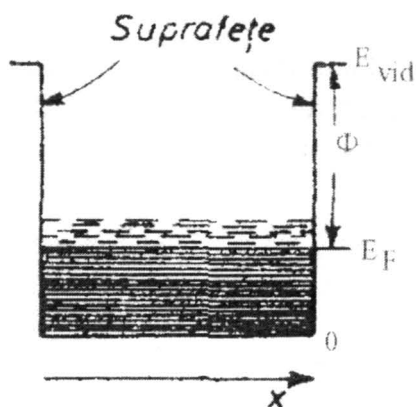


Fig. 7.11

Pe Fig. 7.10 se reprezintă rezistivitatea cuprului în funcție de temperatură pentru Cu pur și pentru Cu cu diverse concentrații de impurități de nichel. Se observă că rezistivitatea dependentă de impurități nu depinde de temperatură, dependența de temperatură fiind dată de rezistivitatea datorată împrăstierii electronilor pe fononi. Rezistivitatea datorată impurităților se menține și la 0 K pe când rezistivitatea ρ_R scade la valoarea zero. La temperaturi înalte $\rho_R \sim T$ iar la temperaturi mult mai mici decât temperatura Debye $\rho_R \sim T^5$. Pe figură este reprezentată cu linie întreruptă curba pentru proba deformată care are o rezistență reziduală adițională.

7.10. Emisia termoinonică dintr-un metal

S-a observat că un metal încălzit la o temperatură suficient de mare emite electroni. Acest fenomen face ca metalele să fie utilizate drept catodi în tuburile electronice. În plus, fenomenul demonstrează că valea de potențial în care se află electronii într-un metal nu este infinită ci barierele de la suprafață au înălțime finită (Fig. 7.11). Diferența de energie Φ măsurată de la nivelul Fermi E_F până la nivelul vidului E_{vid} se numește energie de extracție sau lucru de ieșire $\Phi = E_{\text{vid}} - E_F$. Aceasta este bariera pe care trebuie să o escaladeze un electron pentru a deveni liber, în afara metalului. Dintre electronii care se deplasează în direcția x cu viteza v_x vor escalada bariera și vor ieși în afara suprafeței numai aceia care vor avea energia cinetică

$$\frac{mv_x^2}{2} \geq \frac{mv_{ox}^2}{2} = \Phi + E_F \quad (10.1)$$

Densitatea de curent termoinonic în direcția x este dată de expresia

$$j_x = -q \int_{E > E_F + \Phi} v_x dn; \quad dn = \frac{1}{V} \frac{2dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} f(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 f(E) dv_x dv_y dv_z$$

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \approx \exp\left[-\frac{E - E_F}{k_B T}\right]; \quad E = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$j_x = -q \frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z \int_{v_{ox}}^{\infty} v_x \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right] dv_x$$

Am aproximat funcția Fermi cu funcția Boltzmann deoarece $E \geq E_F + \Phi$ și $\Phi/k_B T \gg 1$. Integralele după v_y și v_z se calculează ușor fiind integrale de tip Poisson

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

Integrala după v_x se calculează astfel

$$\int_{v_{ox}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \int_{v_{ox}}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) d\left(\frac{v_x^2}{2}\right) = \frac{2k_B T}{m} \int_{u_o}^{\infty} \exp(-u) du = \frac{2k_B T}{m} \exp(-u_o)$$

$$u_o = \frac{mv_{ox}^2}{2k_B T}$$

Având în vedere relația (10.1) se obține în final

$$|j_x| = \frac{4\pi m q}{\hbar^3} (k_B T)^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) = A T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) \quad (10.2)$$

$$A = \frac{4\pi m q k_B^2}{\hbar^3} = 120 A / (K^2 \cdot cm^2)$$

Aceasta este formula lui Dushman a curentului termoionic în spațiul tridimensional. Pentru wolfram la $T = 2700$ K, $j = 2,2$ A/cm² cu $(q\Phi/k_B T) = 19,3$. Trasând graficul

$$\ln\left(\frac{|j|}{T^2}\right) = \ln A - \frac{\Phi}{k_B T}$$

în funcție de $1/T$, din panta dreptei, Φ/k_B se determină Φ iar din ordonata la origine se determină A .

7.11. Emisia termoelectronică dintr-un metal bidimensional

Considerăm un metal care umple un semispațiu cu x negativ într-un spațiu bidimensional xoy . Notăm energia Fermi a electronilor cu E_F , energia de extracție cu Φ . La o temperatură T dintre electronii care vin spre linia $x = 0$ cu viteza v_x vor

depăși bariera numai cei a căror energie satisfac condiția (10.1). Curentul termionionic se găsește din relația

$$j_x = -q \int_{E > E_F + \Phi} v_x dn; \quad dn = \frac{1}{S} \frac{2dk_x dk_y}{(2\pi)^2} f(E) = \frac{2}{(2\pi)^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^2 f(E) dv_x dv_y$$

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right); \quad E = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2)$$

$$j_x = -q \frac{2}{(2\pi)^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^2 \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \int_{v_{ox}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

Integralele sunt rezolvate în paragraful anterior. Se obține

$$|j_x| = \frac{q\sqrt{m}}{\hbar^2} (2k_B T)^{3/2} \exp\left(-\frac{q\Phi}{k_B T}\right) = B T^{3/2} \exp\left(-\frac{q\Phi}{2k_B T}\right)$$

$$B = \frac{q\sqrt{m}}{\hbar^2} (2k_B)^{3/2}$$

Comparând cu cazul tridimensional rezultă că

$$\frac{A}{B} = \frac{1}{2\pi} \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{\hbar}$$

7.12. Modificarea barierei de potențial datorită sarcinii imagine și a unui câmp electric aplicat

În realitate bariera de potențial la suprafață nu este rectangulară ca în Fig. 7.11 ci se modifică datorită forței imagine și arată ca în Fig. 7.12.

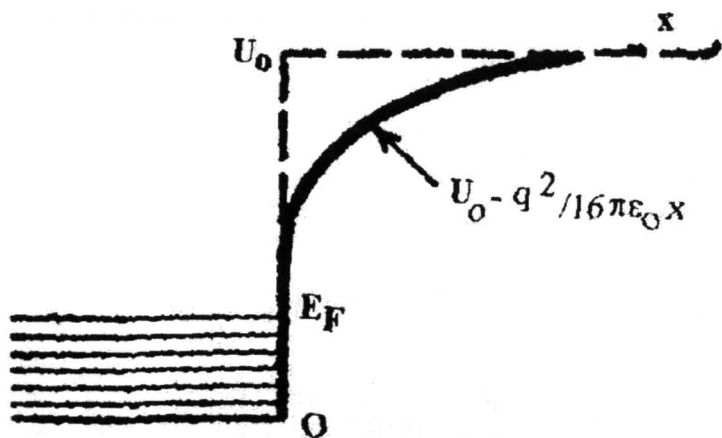


Fig. 7.12

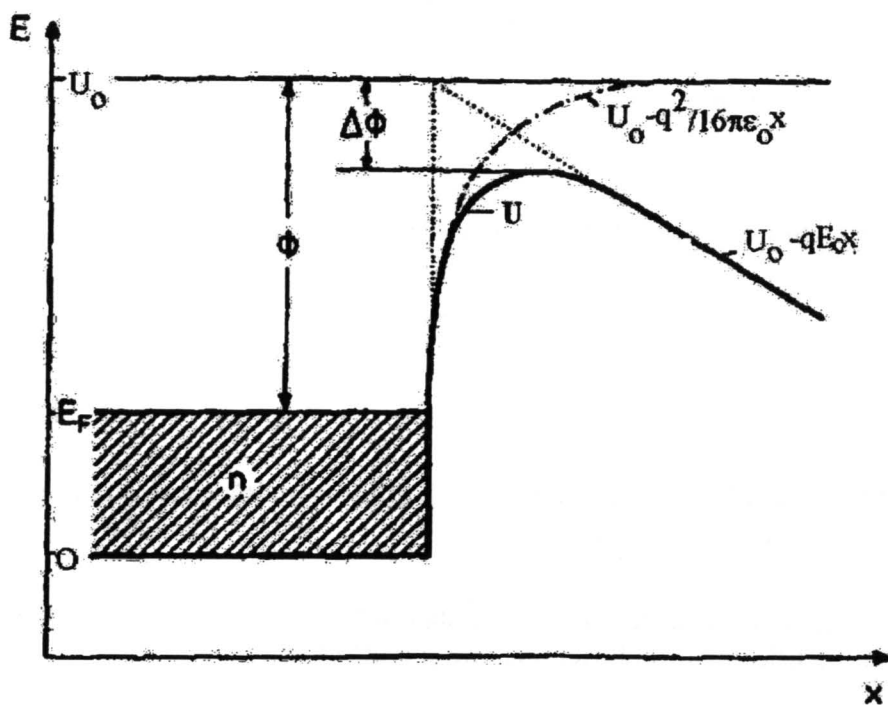


Fig. 7.13

Un electron aflat la distanța x de suprafața unui metal induce în acesta o sarcină pozitivă. Apare o forță de atracție între electron și sarcina indusă a cărei valoare este egală cu forța dintre electron și o sarcină pozitivă, egală în valoare absolută cu sarcina electronului, situată la distanța $-x$ de suprafața metalului.

$$F_i = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_o(2x)^2} = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_o x^2}$$

Energia potențială a unui electron aflat la distanța x de suprafața metalului este egală cu lucrul mecanic efectuat de electron prin deplasarea sa de la ∞ la x

$$\Phi_i(x) = -\int_{\infty}^x F_i dx = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_o x}$$

și deci bariera se modifică și devine (Fig. 7.12)

$$U(x) = U_o - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_o x}; \quad U_o = E_F + \Phi$$

Bariera de potențial se modifică, de asemenea, prin aplicarea unui câmp electric E_c în vecinătatea interfeței metal-vid, cu valoarea $-qE_c x$ (Fig. 7.13) (orientarea câmpului electric se ia astfel încât forța electrică să fie de sens contrar forței imagine) astfel că înălțimea barierei devine

$$U(x) = U_o - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_o x} - qE_c x$$

Egalând cu zero derivata acestei expresii în raport cu x se găsește că $U(x)$ are un maxim la

$$x_m = \left(\frac{q}{16\pi\epsilon_o E_c} \right)^{1/2}$$

care este dat de expresia

$$U_m = U_o - \Delta\Phi; \quad \Delta\Phi = \left(\frac{q^3 E_c}{4\pi\epsilon_o} \right)^{1/2}$$

Pentru $E_c = 10^5$ V/cm se obține $\Delta\Phi = 0,39$ eV și $x_m = 2,35$ nm.

SPECTRUL DE BENZI DE ENERGIE A ELECTRONILOR ÎN SOLIDE

8.1. Ecuația lui Schrödinger pentru cristal. Aproximația adiabatică

Corpul solid este constituit dintr-un număr mare de nuclee atomice și electroni. Să notăm masa electronului cu m , masa nucleului J cu M_J , coordonatele de poziție ale electronilor cu $\vec{r}_i$, și ale nucleelor cu $\vec{R}_J$. Dacă se neglijează procesele în care intervin transformările nucleare, efectele relativiste, spinul electronic și cel nuclear, atunci stările staționare ale sistemului sunt descrise de ecuația lui Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

unde H este Hamiltonianul sistemului, Ψ este funcția lui de undă proprie, iar E este valoarea proprie sau energia totală a cristalului. Hamiltonianul este dat de expresia

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \nabla_J^2 + U(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.2)$$

unde $U(\vec{r}, \vec{R})$ este energia de interacțiune Coulomb dintre electroni și nuclee

$$U(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{J,K \\ J \neq K}} \frac{Z_J Z_K q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_J - \vec{R}_K|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_k|} - \sum_{i,J} \frac{Z_J q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \quad (1.3)$$

Primul termen reprezintă energia de interacțiune nucleu-nucleu, cel de al doilea termen reprezintă energia de interacțiune electron-electron iar al treilea termen reprezintă energia de interacțiune electron-nucleu. Funcția de undă Ψ a sistemului depinde de coordonatele tuturor particulelor

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \equiv \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.4)$$

Deoarece un cristal uzual conține aproximativ 10^{24} particule (electroni și nuclee) pe cm^3 funcția de undă va depinde de un număr egal de variabile ceea ce face practic imposibil să se obțină și chiar să se scrie soluția ecuației (1.1). De aceea este necesar să se utilizeze anumite metode aproximative de rezolvare. Pentru a rezolva ecuația lui Schrödinger a unui sistem de particule care interacționează între ele este necesar să se reducă aceasta la un sistem de particule care nu interacționează. O primă aproximație este aproximația adiabatică (Born–Oppenheimer), care face posibilă separarea mișcării electronilor (particule ușoare) de mișcarea nucleelor (particule grele), deoarece masa electronului, m , este mult mai mică decât masa nucleului, M_j . În primă aproximație se presupune că nucleele sunt statice astfel că în Hamiltonianul (1.2) se neglijează termenul relativ la energia cinetică a nucleelor $-(\hbar^2/2)\sum_j(1/M_j)\nabla_j^2$.

Funcția de undă Ψ a cristalului se poate reprezenta sub formă de produs dintre funcția de undă a nucleelor $\Phi(\vec{R})$ și funcția de undă a electronilor $\varphi(\vec{r}, \vec{R})$

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{R})\varphi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.5)$$

Vom vedea că funcția de undă a nucleelor este determinată de mișcarea mediată a electronilor iar funcția de undă a electronilor depinde de poziția momentană a nucleelor. Funcția de undă totală depinde de coordonatele electronilor ca variabile și de coordonatele nucleelor numai ca parametri. În ipoteza că nucleele se află în repaus neglijăm termenul cinetic al nucleelor din Hamiltonian și în plus luăm egală cu zero și energia de interacțiune dintre nuclee deoarece este o constantă care poate fi făcută egală cu zero dacă se alege în mod corespunzător originea de la care se măsoară energia. Rămâne deci un Hamiltonian care acționează numai asupra funcției de undă a electronilor

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_o |\vec{r}_i - \vec{r}_k|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j q^2}{4\pi\epsilon_o |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \varphi = E_c \varphi \quad (1.6)$$

În această ecuație $\vec{R}_j^o$ este un parametru a cărui valoare determină funcția de undă și valoarea energiei E_c

$$E_c = \int \varphi^* H_e \varphi d^3r$$

unde H_c este Hamiltonianul electronilor (1.6) și E_c este energia electronilor care se mișcă în câmpul nucleelor imobile. Să considerăm acum că și nucleele se mișcă și ținem cont de aceasta prin introducerea funcției de undă a nucleelor $\Phi(\vec{R})$ care descrie mișcarea nucleelor în câmpul mediu al electronilor. Introducem (1.5) în (1.1) și ținând cont de (1.6) obținem

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} [\varphi \nabla_J^2 \Phi + 2(\nabla_J \varphi \nabla_J \Phi) + \Phi \nabla_J^2 \varphi] + E_c \varphi \Phi = E \varphi \Phi \quad (1.7)$$

Între parantezele drepte este reprezentată acțiunea operatorului ∇_J^2 asupra produsului $\varphi \Phi$. Această dezvoltare s-a efectuat pe baza rezultatului cunoscut

$$\nabla_J^2 \varphi \Phi = \nabla_J (\Phi \nabla_J \varphi + \varphi \nabla_J \Phi) = \Phi \nabla_J^2 \varphi + \varphi \nabla_J^2 \Phi + 2(\nabla_J \Phi \nabla_J \varphi) \quad (1.8)$$

Fără a pierde din generalitate presupunem că funcția de undă φ a electronilor este reală, adică excludem prezența curenților macroscopici din cristal. Înmulțim ecuația (1.7) la stânga cu Φ (pe care l-am presupus real) și integrăm în raport cu coordonatele electronului. Se obține

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \nabla_J^2 \Phi + \left[E_c(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \int \varphi \nabla_J^2 \varphi d^3 r \right] \Phi = E \Phi \quad (1.9)$$

Am ținut cont de faptul că

$$\int \varphi^2 d^3 r = 1$$

și ca o consecință a acestei relații

$$\nabla_J \int \varphi^2 d^3 r = 2 \int \varphi \nabla_J \varphi = 0$$

unde integrala se efectuează în raport cu coordonatele electronilor pe întregul volum al cristalului. Ultimul termen din partea stângă a ec. (1.9) poate fi neglijat deoarece funcția de undă a electronilor depinde slab de R și deci $\nabla_J^2 \varphi$ are o valoare foarte mică. Se poate arăta că menținerea acestui termen în (1.9) ar aduce o corecție la energie de ordinal $\sqrt{m/M_J}$ ceea ce pentru germaniu reprezintă

aproximativ 0,3%. Prin urmare, ecuația Schrödinger care descrie starea nucleelor este

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 \Phi + E_c(\vec{R})\Phi = E\Phi \quad (1.10)$$

În partea stângă se poate adăuga energia de interacție dintre nuclee pe care am neglijat-o. $\Phi(\mathbf{R})$ este funcția de undă a nucleelor care se mișcă în câmpul dat de o energie potențială $E_c(\mathbf{R})$ care este egală cu valoarea proprie a energiei sistemului de electroni. Prin urmare, în aproximația adiabatică problema comportării sistemului de electroni și nuclee se divide în două probleme mai simple: problema mișcării electronilor în câmpul nucleelor statice și problema mișcării nucleelor într-un câmp mediat al electronilor. În finalul acestui paragraf notăm că ultimul termen dintre parantezele drepte din ec. (1.9), care a fost neglijat în scrierea (1.6), joacă rol important în tranzițiile multifononice ale electronilor pe centrele de impurități.

8.2. Aproximația unielectronică

În aproximația adiabatică am obținut ecuația (1.6) care descrie mișcarea electronilor în câmpul nucleelor statice. Însă această ecuație, multielectronică, este dificil de rezolvat deoarece la rândul lor electronii interacționează între ei și termenul de interacțiune din Hamiltonian nu poate fi neglijat. Dacă acest termen ar fi egal cu zero, atunci ecuația Schrödinger (1.6), multielectronică, s-ar putea reduce la o ecuație pentru un singur electron. Există totuși o metodă aproximativă de a reduce problema multielectronică la problema unui singur electron, metoda Hartree-Fock, în care interacțiunea unui electron cu ceilalți electroni și cu nucleele se înlocuiește cu mișcarea unui singur electron în câmpul unui potențial efectiv dat de ceilalți electroni și de nucleele, considerate în poziții fixe. Acest potențial efectiv se numește potențial selfconsistent, deoarece depinde de însăși starea electronului considerat. Ideea este ca Hamiltonianul din (1.6) să poată fi scris

$$\left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i U'_{ef}(\vec{r}_i) + \sum_i U'_n(\vec{r}_i) \right] \varphi = E\varphi \quad (2.1)$$

astfel că

$$H = \sum_i H_i; \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i); \quad U_i(\vec{r}_i) = U_{ef}^i(\vec{r}_i) + U_n^i(\vec{r}_i) \quad (2.2)$$

Însă în ec. (2.1), $\varphi \equiv \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ unde N este numărul total de electroni. Se poate arăta ușor că soluția ecuației (2.1) este

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_{n1}(\vec{r}_1) \varphi_{n2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{nN}(\vec{r}_N) \quad (2.3)$$

Numărul cuantic n_i al funcției ϕ_{n_i} specifică cele trei numere cuantice ale stării electronului i . Această funcție satisface ecuația

$$H_i \varphi_{n_i}(\vec{r}_i) = E_{n_i} \varphi_{n_i}(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

unde E_{n_i} este valoarea proprie a energiei electronului considerat. Se poate arăta că în această aproximație energia totală a sistemului

$$E = \sum_{i=1}^N E_{n_i} \quad (2.5)$$

Pentru a demonstra această relație introducem (2.3) în (2.1)

$$\sum_i H_i [\varphi_{n1}(\vec{r}_1) \varphi_{n2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{nN}(\vec{r}_N)] = E [\varphi_{n1}(\vec{r}_1) \varphi_{n2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{nN}(\vec{r}_N)]$$

sau

$$\sum_i [\varphi_{n1}(\vec{r}_1) \dots \varphi_{n,i-1}(\vec{r}_{i-1}) \varphi_{n,i+1}(\vec{r}_{i+1}) \dots \varphi_{nN}(\vec{r}_N)] H_i \varphi_{n_i}(\vec{r}_i) = E [\varphi_{n1}(\vec{r}_1) \varphi_{n2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{nN}(\vec{r}_N)]$$

deoarece H_i acționează numai asupra coordonatelor electronului i . Având în vedere ec. (2.4) rezultă

$$\sum_i [\varphi_{n1}(\vec{r}_1) \dots \varphi_{nN}(\vec{r}_N)] E_{n_i} = E [\varphi_{n1}(\vec{r}_1) \dots \varphi_{nN}(\vec{r}_N)]$$

$[\varphi_{n1}(\vec{r}_1) \dots \varphi_{n,i-1}(\vec{r}_{i-1}) \varphi_{n,i+1}(\vec{r}_{i+1}) \dots \varphi_{nN}(\vec{r}_N)]$ nu depinde de i astfel că din relația de mai sus se obține expresia (2.5). Relația (2.3) arată independența mișcării electronilor care nu interacționează, într-un camp extern $U_i(\vec{r}_i)$. Deoarece

$|\varphi_n(\vec{r}_i)|^2$ este densitatea de probabilitate ca electronul i să se găsească localizat în spațiu în punctul $\vec{r}_i$, natura multiplicativă a soluției (2.3) arată multiplicarea probabilităților și deci independența mișcării electronilor. Ecuația (2.4), unielectronică, este valabilă pentru orice electron din sistem și va fi scrisă în continuare fără indicele i

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (2.6)$$

De asemenea, nu mai scriem indicele c la energie. Datorită așezării periodice a nucleelor în rețeaua cristalină, distribuția de sarcină va urmări această periodicitate, astfel că $U(\vec{r})$ este o funcție periodică cu perioada rețelei

$$U(\vec{r} + \vec{a}_n) = U(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Pentru a demonstra această relație efectuăm în cei doi termeni de interacție din ec. (1.6) schimbarea de variabilă $\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_i + \vec{a}_n$, $\vec{R}_j \rightarrow \vec{R}_j + \vec{a}_n$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i,k} U(\vec{r}_i - \vec{r}_k) + \sum_{i,j} U_n(\vec{r}_i - \vec{R}_j^o) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} U[(\vec{r}_i + \vec{a}_n) - (\vec{r}_k + \vec{a}_n)] + \sum_{i,j} U_n[(\vec{r}_i + \vec{a}_n) - (\vec{R}_j^o + \vec{a}_n)] = \\ & \frac{1}{2} \sum_{i,k} U(\vec{r}_i - \vec{r}_k) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_n(\vec{r}_i - \vec{R}_j^o) \end{aligned}$$

Utilizând ec. (2.6), scrisă în aproximația unielectronică, se pot obține informații numeroase despre comportarea electronului în cristal utilizând proprietatea de periodicitate a energiei potențiale efective, fără a se cunoaște forma sa explicită. Însă dacă se efectuează calculul unei structuri concrete de benzi de energie este necesară cunoașterea acestei energii potențiale efective, deoarece ea depinde de structura cristalină și de natura atomilor. Pentru determinarea U_{ef} trebuie să cunoaștem funcțiile de undă. Pentru simplitate ne vom referi mai întâi la un sistem alcătuit din doi electroni și apoi vom generaliza rezultatul la cazul a N electroni. Pentru 2 electroni funcția de undă (2.3) este de forma

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_{n_1}(\vec{r}_1) \varphi_{n_2}(\vec{r}_2) \quad (2.8)$$

Starea electronului este detremată de cele trei coordonate spațiale $x, y, z (\equiv \vec{r})$ și de cele două valori ale proiecției spinului după axa z , $S_z = s\hbar$, unde $s = 1/2$ sau $s = -1/2$. Dacă introducem funcțiile de spin $\chi_i(s)$, $i = 1, 2$, unde $i = 1$ pentru $S_z = \hbar/2$ și $i = 2$ pentru $S_z = -\hbar/2$, se poate scrie

$$\chi_1(1/2) = 1; \chi_1(-1/2) = 0; \chi_2(1/2) = 0; \chi_2(-1/2) = 1$$

cu aceste definiții funcțiile de spin sunt ortonormate

$$\sum_{s=\pm 1/2} \chi_i^*(s) \chi_j(s) = \delta_{ij}$$

Funcția de undă totală a electronului trebuie să fie egală cu produsul dintre funcția dependentă de coordonate și funcția dependentă de spin

$$\varphi_i(k) = \varphi_{ni}(\vec{r}_k) \chi_j(s_k)$$

unde argumentul k marchează starea cuantică caracterizată de cele trei coordonate spațiale și de coordonata de spin s_k . În scrierea expresiei de mai sus s-a neglijat interacțiunea spin-orbită. Aceste funcții sunt de asemenea ortonormate

$$\int \varphi_i^*(k) \varphi_{i'}(k) d\tau_k = \int d^3r_k \sum_{sk} \varphi_{ni}^*(k) \varphi_{n'i'}(k) \chi_j^*(s_k) \chi_{j'}(s_k) = \delta_{ni, n'i'} \delta_{jj'} = \delta_{ii'} \quad (2.9)$$

În acord cu principiul lui Pauli funcția de undă trebuie să fie totdeauna antisimetrică. Pentru sistemul de 2 electroni această funcție este de forma

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Factorul $1/\sqrt{2}$ este introdus pentru normare. Această funcție este antisimetrică deoarece $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$. Ea satisface principiul lui Pauli: dacă $\phi_1 = \phi_2$ atunci $\Psi = 0$, adică într-o stare cuantică nu se poate afla decât un singur electron. Rescriem Hamiltonianul din ec. (1.6) sub forma

$$H = \sum_i H'_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^N \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \quad (2.11)$$

$$H'_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U'_n(\vec{r}_i)$$

Pentru sistemul de doi electroni energia E se calculează din expresia

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{2} \int [\varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2) - \varphi_1^*(2)\varphi_2^*(1)] \left\{ H'_1 + H'_2 + \frac{q^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] d\tau_1 d\tau_2$$

$\int d\tau$ simbolizează integrarea după coordonatele spațiale x_i, y_i, z_i și sumarea după coordonatele s de spin. Desfacem parantezele

$$E = \frac{1}{2} \left\{ \int \varphi_1^*(1) H'_1 \varphi_1(1) d\tau_1 + \int \varphi_1^*(2) H'_2 \varphi_1(2) d\tau_2 + \int \varphi_2^*(1) H'_1 \varphi_2(1) d\tau_1 + \int \varphi_2^*(2) H'_2 \varphi_2(2) d\tau_2 + \right.$$

$$\int \varphi_1(1)^2 \frac{q^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\varphi_2(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \int \varphi_1(2)^2 \frac{q^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\varphi_2(1)|^2 d\tau_1 d\tau_2 -$$

$$\left. \int \varphi_1^*(1)\varphi_2(1) \frac{q^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_1(2)\varphi_2^*(2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \varphi_1^*(2)\varphi_2(2) \frac{q^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_1(1)\varphi_2^*(1) d\tau_1 d\tau_2 \right\}$$

Prima integrală este egală cu a doua, a treia cu a patra, a cincea cu a șasea, a șaptea cu a opta. Prin urmare

$$E = \sum_i^{1,2} \int \varphi_i^*(1) H'_1 \varphi_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{1,2} \int \varphi_i(1)^2 \frac{q^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\varphi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 -$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{1,2} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{q^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(2) \varphi_j^*(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.12)$$

Funcția de undă pentru sistemul de N electroni se obține prin generalizarea determinantului (2.10) sub forma

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Se poate verifica ușor că această funcție este antisimetrică: dacă schimbăm locul a doi electroni, de exemplu 1 cu 2, aceasta înseamnă a schimba două coloane între ele și deci semnul determinantului se schimbă, adică $\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = -\Psi(2, 1, 3, \dots, N)$. De asemenea, este satisfăcut principiul lui Pauli: pentru $\phi_1 = \phi_2$ două linii sunt egale între ele și $\Psi = 0$. Factorul $1/\sqrt{N!}$ este introdus pentru normarea funcției de undă. Prin analogie cu sistemul de doi electroni, energia pentru sistemul de N electroni este dată de expresia

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = \sum_i^{1,N} \varphi_i^*(1) H'_i \varphi_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{1,N} \int |\varphi_i(1)|^2 \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} |\varphi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 -$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \varphi_i(2) \varphi_j^*(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Deoarece H'_i și $q^2/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ nu depind de coordonata s de spin, sumarea acestor termeni se face independent de integrarea pe coordonatele spațiale. În ultima sumă sumarea se face numai pentru electronii cu spini paraleli, în caz contrar, în acord cu condiția de normare (2.9), aceasta este egală cu zero. Prin urmare

$$E = \sum_i^{1,N} \int \varphi_{ni}^*(\vec{r}_i) H'_i \varphi_{ni}(\vec{r}_i) d^3 r_1 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \int |\varphi_{ni}(\vec{r}_i)|^2 \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} |\varphi_{nj}(\vec{r}_j)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 -$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \int \varphi_{ni}^*(\vec{r}_1) \varphi_{nj}(\vec{r}_1) \frac{q^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_{ni}(\vec{r}_2) \varphi_{nj}^*(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (2.14)$$

Prima sumă din această expresie nu reprezintă energia totală a electronilor care nu interacționează între ei deoarece ϕ_{ni} nu sunt funcții proprii ale Hamiltonianului H_1 . Integrala de sub cea de a doua sumă reprezintă o integrală de tip Coulomb deoarece ea definește energia de interacțiune a două distribuții de sarcină cu densitățile $-q|\phi_{ni}(\vec{r}_1)|^2$ și $-q|\phi_{nj}(\vec{r}_2)|^2$. Ultima integrală din (2.14) este integrala de schimb. Problema care se pune în continuare este de a găsi expresia cea mai potrivită a funcției de undă unielectronice ϕ_{ni} . Și aceasta se găsește din condiția ca energia E (2.14) să fie minimă în raport cu variațiile mici ale funcției de la valoarea ϕ_{ni} la valoarea $\phi_{ni} + \delta\phi_{ni}$. Se utilizează un procedeu de calcul variațional. Deoarece funcția de undă ϕ_{ni} este complexă trebuie să aibă o variație și conjugata ei complexă $\phi_{ni}^* \rightarrow \phi_{ni}^* + \delta\phi_{ni}^*$. Ecuațiile rezultate din variațiile celor două funcții de undă sunt complex conjugate și deci este suficient să studiem problema referitor la variația uneia dintre ele. Impunem condiția de ortonormare pentru funcția modificată

$$\int (\phi_{ni} + \delta\phi_{ni}) \phi_{nj} d^3r = \delta_{nijn}$$

și având în vedere condiția de ortonormare a funcțiilor de undă (2.9) rezultă

$$\int \delta\phi_{ni}^* \phi_{nj} d^3r = 0 \quad (2.15)$$

pentru toți i și j . Considerăm variația funcției ϕ_{ni}^* în ec. (2.15) căreia îi corespunde o variație δE a energiei

$$\begin{aligned} \delta E = \sum_i^{1,N} \int d^3r_1 \delta\phi_{ni}^*(\vec{r}_1) \left\{ H_1' \phi_{ni}(\vec{r}_1) + \left[\sum_j \int \frac{q^2 |\phi_{nj}(\vec{r}_2)|^2 d^3r_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \phi_{ni}(\vec{r}_1) - \right. \\ \left. \sum_j \left(\int \frac{q^2 \phi_{ni}(\vec{r}_2) \phi_{nj}^*(\vec{r}_2) d^3r_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \phi_{nj}(\vec{r}_1) \right\} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Înmultiplicăm (2.15) cu $-\lambda_{ij}$, sumăm după i și j , adăugăm acest termen la membrul drept al ecuației (2.17) și egalăm cu zero

$$\sum_i^{1,N} \int d^3 r_1 \delta \phi_{ni}^*(\vec{r}_1) \left\{ H'_i \phi_{ni}(\vec{r}_1) + \left[\sum_j \int \frac{q^2 |\phi_{nj}(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \phi_{ni}(\vec{r}_1) - \sum_j \left(\int \frac{q^2 \phi_{ni}(\vec{r}_2) \phi_{nj}^*(\vec{r}_2) d^3 r_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \phi_{nj}(\vec{r}_1) - \sum_j \lambda_{ij} \phi_{nj}(\vec{r}_1) \right\} = 0$$

Variațiile $\delta \phi_{ni}^*$ sunt arbitrare astfel că expresia dintre acolade este zero pentru toate valorile lui i . Soluțiile acestei ecuații se pot alege totdeauna astfel ca matricea λ_{ij} să fie diagonală. Notând λ_{ij} cu E_{ni} unde E_{ni} joacă rolul valorii proprii a energiei stării unielelectronice, se obține

$$H'_i \phi_{ni}(\vec{r}_1) + \left[\sum_j \int \frac{q^2 |\phi_{nj}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_2 \right] \phi_{ni}(\vec{r}_1) - \sum_j \left(\frac{q^2 \phi_{ni}(\vec{r}_2) \phi_{nj}^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_2 \right) \phi_{nj}(\vec{r}_1) - E_{ni} \phi_{ni}(\vec{r}_1) = 0 \quad (2.17)$$

Dacă scriem cea de a doua sumă ca un operator care acționează formal asupra funcției ϕ_{ni} atunci ecuația (2.17) se poate scrie

$$\left[H'_i + \sum_j \int \frac{q^2 |\phi_{nj}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_2 - \sum_j \frac{\phi_{nj}(\vec{r}_1)}{\phi_{ni}(\vec{r}_1)} \int \frac{q^2 \phi_{ni}(\vec{r}_2) \phi_{nj}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_2 \right] \phi_{ni}(\vec{r}_1) = E_{ni} \phi_{ni}(\vec{r}_1) \quad (2.18)$$

unde H'_i este dat de ec. (2.11). Comparând această expresie cu relația (2.4) unde $H_i = H'_i + U_{ef}$ rezultă

$$U_{ef}(\vec{r}_1) = \sum_j \int \frac{q^2 |\phi_{nj}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_2 - \sum_j \frac{\phi_{nj}(\vec{r}_1)}{\phi_{ni}(\vec{r}_1)} \int \frac{q^2 \phi_{ni}(\vec{r}_2) \phi_{nj}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (2.19)$$

unde ultima sumă se face peste spinii paraleli cu cel al electronului din starea n_i .

În toate sumele de mai sus este exclus termenul $j = i$. Ecuația (2.18) este ecuația Hartree-Fock, care reprezintă o ecuație integro-diferențială neliniară a câmpului selfconsistent pentru funcțiile necunoscute ϕ_{ni} . Pentru determinarea funcțiilor selfconsistente ϕ_{ni} se utilizează metoda aproximațiilor succesive. De exemplu, în aproximația de ordinul zero considerăm o funcție de undă unielectronică ϕ_{ni} și cu ajutorul ei calculăm câmpul selfconsistent U_{ef} . După aceea

din sistemul de ecuații (2.18) determinăm funcțiile ϕ_{n_i} în următoarea aproximație ș.a.m.d. Atunci când se ajunge la o valoare a lui U_{ef} pentru care funcțiile determinate din ec. (2.18) rămân la valoarea determinată anterior (cu care s-a calculat U_{ef} introdus), funcțiile determinate sunt cele căutate. Această operație este foarte dificilă din punct de vedere practic. Un mod de a alege această funcție selfconsistentă pentru corpul solid este funcția de undă de tip Bloch. Însă înainte de a discuta funcțiile Bloch vom prezenta în paragraful următor un model în care ecuația Hartree–Fock se rezolvă exact, așa-numitul model jellium (jeleu), în care funcțiile de undă sunt unde plane.

8.3. Ecuațiile Hartree–Fock pentru jellium

Ecuația Hartree–Fock poate fi rezolvată exact pentru jellium (jeleu), o plasmă în care electronii oscilează iar ionii pozitivi se comportă ca un jeleu rigid cu densitate uniformă de sarcini positive Nq . În acest caz ecuația Hartree–Fock se rezolvă pentru unde plane

$$\varphi_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \quad (3.1)$$

unde am scris indicele $n_i \equiv n$, și $\vec{r}_i \equiv \vec{r}$. În acest caz în ec. (2.17) H'_i dat de ec. (2.11) se scrie

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{N}{V} \int \frac{q^2}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (3.2)$$

unde ultimul termen reprezintă energia potențială de interacție a electronului cu ionii, U_n^i unde s-au eliminate indicii i și 1 în acord cu notația de mai sus. Prin urmare, pentru jellium rescriem (2.17) sub forma

$$E_n \varphi_n(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_n(\vec{r}) - \frac{N}{V} \varphi_n(\vec{r}) \int \frac{q^2}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d^3 r_2 + \varphi_n(\vec{r}) \int d^3 r_2 \sum_{j=1}^n \frac{q^2 |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} - \sum_{j=1}^N \delta_{\chi n j} \varphi_j(\vec{r}) \int d^3 r_2 \frac{q^2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_2)}{[\vec{r} - \vec{r}_2]} \quad (3.3)$$

Funcția δ din ultimul termen asigură faptul că spinii electronilor sunt paraleli; pentru spinii antiparaleli acest termen este egal cu zero. Pentru unda plană (3.1) termenul de energie cinetică din (3.3) devine

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_n(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \varphi_n(\vec{r}) \quad (3.4)$$

Termenul al doilea din membrul drept al (3.3), care reprezintă energia de interacție a electronului cu ionii, se anulează cu termenul al doilea, care reprezintă interacțiunea Coulomb dintre electroni, deoarece $|\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 = 1/V$. Ultimul termen, care reprezintă interacțiunea de schimb, se calculează astfel. Facem schimbarea de variabilă $\vec{r}' = \vec{r}_2 - \vec{r}$ și scriem

$$q^2 \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \int \frac{d^3 r_2}{V} \frac{e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_j) \cdot \vec{r}_2}}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} \delta_{\chi n j} = q^2 \varphi_n \sum_{j=1}^N \int \frac{d^3 r'}{V} \frac{e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_j) \cdot \vec{r}'}}{r'} \delta_{\chi n j} \quad (3.5)$$

Ultima integrală este transformata Fourier

$$\int \frac{d^3 r' e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_j) \cdot \vec{r}'}}{r'} = \frac{4\pi}{(\vec{k}_n - \vec{k}_j)^2} \quad (3.6)$$

În continuare

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{V} \sum_j \frac{1}{(\vec{k}_n - \vec{k}_j)^2} \delta_{\chi n j} &= \frac{4\pi}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k < k_F} d^3 k \frac{1}{(\vec{k}_n - \vec{k})^2} = \frac{1}{2\pi^2} 2\pi \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{-1}^1 \frac{d\mu}{k_n^2 + k^2 - 2k_n k \mu} = \\ &= \frac{1}{\pi k_n} \int_0^{k_F} k dk \ln \frac{k + k_n}{|k - k_n|} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{k_F^2 - k_n^2}{2k_n} \ln \left| \frac{k_F + k_n}{k_F - k_n} \right| + k_F \right) \end{aligned}$$

unde am notat $\mu = \cos \theta$, deoarece $\vec{k}_n \cdot \vec{k} = k_n k \cos \theta$, și trecând la coordonate polare, $d^3 k = k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi$. De asemenea, nu s-a înmulțit densitatea de stări cu factorul 2 datorat degenerării de spin, deoarece s-au luat în considerare numai spinii paraleli. Prin urmare energia stării n a electronului se obține din (3.3) sub forma

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} - \frac{q^2}{2\pi} \left(\frac{k_F^2 - k_n^2}{k_n} \ln \left| \frac{k_F + k_n}{k_F - k_n} \right| + 2k_F \right) \quad (3.7)$$

Acest rezultat conduce la concluzia că $\partial E / \partial k$ devine infinită la suprafața Fermi și deci viteza de grup devine infinită la suprafața Fermi, ceea ce are efecte negative asupra fenomenelor de transport. În teoria Hartre–Fock nu se ia în considerare ecranarea.

Pentru a obține energia totală, a tuturor electronilor considerați independenți, se sumează pe toate stările și se obține

$$E = \sum_n E_n = N \left[\frac{3}{5} E_F - \frac{3}{4} \frac{q^2 k_F}{\pi} \right]$$

8.4. Mișcarea electronilor în câmpul periodic al rețelei cristaline. Teorema lui Bloch

Am observat în paragrafele precedente că deoarece într-un cristal distribuția de sarcină este periodică cu constanta rețelei a și energia potențială $U(\vec{r})$ este periodică. Prin urmare, funcția de undă are proprietatea

$$\varphi(\vec{r} + \vec{a}_n) = C_n \varphi(\vec{r}) \quad (4.1)$$

unde $\vec{a}_n$ este un vector de translație al rețelei directe, C_n este o constantă care depinde de n . Efectuând translația $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}_n$ în (2.6) această ecuație devine

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r} + \vec{a}_n}^2 + U(\vec{r} + \vec{a}_n) \right] \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n) = E \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n)$$

Dar $\nabla_{\vec{r} + \vec{a}_n} = \nabla_{\vec{r}}$ și $U(\vec{r} + \vec{a}_n) = U(\vec{r})$, astfel că

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n) = E \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n)$$

de unde rezultă că funcția de undă Bloch $\varphi(\vec{r} + \vec{a}_n)$ satisface aceeași ecuație Schrödinger cu aceleași valori proprii ca și $\varphi(\vec{r})$, diferind de aceasta cel mult printr-o constantă de modul unitate. De asemenea, conform cu (4.1)

$$\varphi(\vec{r} + \vec{a}_n + \vec{a}_l) = C_n \varphi(\vec{r} + \vec{a}_l) = C_n C_l \varphi(\vec{r}) = C_{n+l} \varphi(\vec{r})$$

Prin urmare

$$C_{n+l} = C_n C_l$$

Această ecuație are soluția

$$C_n = \exp(i\vec{k}\vec{a}_n)$$

unde $\vec{k}$ este un vector real astfel că $|C_n| = 1$. Vom scrie relația (4.1) sub forma

$$\varphi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \varphi(\vec{r}) \quad (4.2)$$

Aceasta este condiția de translație (teorema lui Bloch). Rezultă

$$\varphi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{a}_n} \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \left[e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a}_n)} \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n) \right] = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r})$$

Funcția de undă

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (4.3)$$

se numește funcția de undă Bloch. Amplitudinea $u_k(\vec{r})$ satisface proprietatea de periodicitate

$$u_k(\vec{r} + \vec{a}_m) = u_k(\vec{r}) \quad (4.4)$$

ceea ce rezultă din cele expuse mai sus și anume

$$\begin{aligned} u_k(\vec{r} + \vec{a}_m) &= e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a}_n + \vec{a}_m)} \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n + \vec{a}_m) = e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a}_n + \vec{a}_m)} e^{i\vec{k}\vec{a}_m} \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n) = \\ &= e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a}_n)} \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n) = u_k(\vec{r}) \end{aligned}$$

După cum se observă din ec. (4.3) funcția de undă a electronului depinde de $\vec{k}$ și deci se poate scrie $\varphi_k(\vec{r})$ în loc de $\varphi(\vec{r})$. Vectorul $\vec{k}$ definește starea electronului în cristal și sensul său fizic rezultă din analogia cu cazul electronului liber. Ecuația Schrödinger a electronului liber se obține din (2.6) pentru $U(\vec{r})=0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r})$$

care are soluția

$$\varphi(\vec{r})=Ae^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (4.5)$$

și energia

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m} \quad (4.6)$$

care se obține prin introducerea funcției de undă în ecuația Schrödinger. $\vec{k}$ este vectorul de undă sau vectorul de propagare. Amplitudinea A este o constantă care se determină din condiția de normare

$$\int_V \varphi^*(\vec{r})\varphi(\vec{r})d^3r=1$$

integrala se efectuează pe întreg volumul în care se mișcă electronul și se obține $A=1/\sqrt{V}$. Valoarea medie a impulsului este

$$\vec{p}=\int_V \varphi^*(\vec{r})(-i\hbar\nabla)\varphi(\vec{r})d^3r=\hbar\vec{k} \quad (4.7)$$

Prin analogie, vectorul $\vec{k}$ pentru electronul din cristal se numește, de asemenea, vector de undă (de propagare). Din compararea expresiei (4.5) cu expresia (4.3) se vede că funcția de undă Bloch este o undă plană ca și cea a electronului liber, însă este modulată cu o amplitudine $u_k(\vec{r})$, care este periodică cu perioada rețelei. Condiția de normare pentru funcția Bloch este

$$\int_V \varphi_k^*(\vec{r})\varphi_k(\vec{r})d^3r=\int_{N\Omega} u_k^*(\vec{r})u_k(\vec{r})d^3r=N\int_{\Omega} |u_k|^2 d^3r'=1$$

unde N este numărul de celule unitate și Ω este volumul celulei unitate. Se poate lua funcția de undă Bloch sub forma

$$\varphi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (4.8)$$

și în acest caz

$$\int_{\Omega} |u_k(\vec{r})|^2 = 1 \quad (4.8a)$$

și rezultă valoarea medie $|\bar{u}_k| = 1/\sqrt{\Omega}$. Să arătăm că funcția de undă Bloch este o funcție selfconsistentă a ecuației (2.18) care este ecuația Schrödinger (unielectronică) a electronului în cristal. Pentru aceasta este suficient să arătăm că

$$U_{ef}(\vec{r} + \vec{a}_n) = U_{ef}(\vec{r})$$

În expresia (2.19) a lui U_{ef} substituim n_i cu k și n_j cu k'

$$U_{ef}(\vec{r}_1) = \sum_{k'} \int \frac{q^2 |u_{k'}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d^3 r_2 - \sum_{k'} \frac{u_{k'}(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}'\vec{r}_1}}{u_k(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}\vec{r}_1}} \int \frac{q^2 u_k(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\vec{r}_2} u_{k'}^*(\vec{r}_2) e^{-i\vec{k}'\vec{r}_2}}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_2$$

Substituim în această expresie $\vec{r}_1$ cu $\vec{r}_1 + \vec{a}_n$ și $\vec{r}_2$ cu $\vec{r}_2 + \vec{a}_n$, utilizăm proprietatea de periodicitate (4.4) a funcțiilor u_k și $u_{k'}$, simplificăm în ultima sumă cu $\exp[i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{a}_n]$ și obținem $U_{ef}(\vec{r}_1 + \vec{a}_n) = U_{ef}(\vec{r}_1)$. Substituim funcția Bloch (4.8) în ecuația Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_k(\vec{r}) + U(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) = E_k \varphi_k(\vec{r}) \quad (4.9)$$

unde $U(\vec{r})$ este energia potențială periodică ce acționează asupra electronului în cristal. Se obține

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 [e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r})] + U(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}) = E_k e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r})$$

Utilizăm proprietatea

$$\nabla^2 [fg] = f\nabla^2 g + g\nabla^2 f + 2\nabla f \nabla g$$

unde

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} ; \quad g(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) ; \quad \nabla f = i\vec{k}e^{i\vec{k}\vec{r}} ; \quad \nabla^2 f = -k^2 e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Rezultă

$$\nabla^2 (u_k e^{i\vec{k}\vec{r}}) = [\nabla^2 u_k + 2i\vec{k}\nabla u_k - k^2 u_k] e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Substituind în (4.9) și simplificând prin $\exp(i\vec{k}\vec{r})$ rezultă o ecuație pentru funcția $u_k(\vec{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_k(\vec{r}) + U(\vec{r})u_k(\vec{r}) - \frac{i\hbar^2}{m} (\vec{k} \cdot \nabla u_k) = \left(E_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u_k \quad (4.10)$$

care mai poate fi scrisă sub forma

$$\left[\frac{(\hat{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] u_k(\vec{r}) = E_k u_k(\vec{r}) \quad (4.10a)$$

unde $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Pentru $k = 0$, ec. (4.10) se reduce la

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_o + U(\vec{r})u_o = E_o u_o \quad (4.11)$$

8.5. Proprietăți de simetrie în spațiul $\vec{k}$. Zone Brillouin

Dacă se ia conjugata complexă a ecuației (4.10), adică se substituie u_k cu u_k^* , $\vec{k}$ prin $-\vec{k}$ și i prin $-i$, atunci valoarea proprie a energiei rămâne aceeași

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}) \quad (5.1)$$

deoarece și $u_k^* = u_{-k}$, cu excepția cazului stărilor degenerate în $\vec{k}$. Deci energia electronului este funcție pară de vectorul de undă și prin urmare suprafețele $E(\vec{k}) = \text{constant}$, au în spațiul $\vec{k}$ un centru de inversiune ceea ce permite alegerea unui interval de variație a lui $\vec{k}$ simetric față de originea aleasă corespunzător. Din relațiile (4.1) și (4.2) rezultă că înlocuirea lui $\vec{k}$ cu $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}_g$, unde $\vec{K}_g$ este un vector al rețelei reciproce, nu modifică forma funcției Bloch

$$\varphi(\vec{r} + \vec{a}_i) = e^{i(\vec{k} + \vec{K}_g) \cdot \vec{a}_i} \varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \varphi(\vec{r})$$

unde $\vec{a}_i$ ($i=1,2,3$) este o direcție din cristal, $\vec{a}_n = \sum_i n_i \vec{a}_i$ fiind vectorul de translație al rețelei directe. Relația de mai sus este valabilă deoarece $\vec{K}_g \cdot \vec{a}_n = 2\pi \times$ număr întreg, astfel că $\exp(i\vec{K}_g \cdot \vec{a}_n) = 1$. Deci din punct de vedere fizic stările $\vec{k}$ și $\vec{k} + \vec{K}_g$ sunt echivalente și deci ca și în cazul fononilor vectorul de undă $\vec{k}$ ia valori distincte din punct de vedere fizic numai într-o anumită zonă din spațiul $\vec{k}$. Pentru a determina limitele acestei zone considerăm

$$\vec{k}' \cdot \vec{a}_i = (\vec{k} + \vec{K}_g) \cdot \vec{a}_i = \vec{k} \cdot \vec{a}_i + (g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3) \cdot \vec{a}_i = \vec{k} \cdot \vec{a}_i + 2\pi g_i ; i = 1, 2, 3$$

Intervalul în care $g_i = 1$ se numește prima zonă Brillouin pentru care mărimea $\vec{k} \cdot \vec{a}_i$ ia valori în intervalul $(0, 2\pi)$ sau, alegând o origine astfel ca zona să fie simetrică, în intervalul $(-\pi, \pi)$

$$-\pi \leq \vec{k} \cdot \vec{a}_i \leq \pi ; i = 1, 2, 3 \quad (5.2)$$

Același rezultat se obține pentru $g_i = -1$. Pentru rețeaua ortorombică (unghiurile dintre axe sunt egale fiecare cu $\pi/2$), dacă se iau axele sistemului de coordonate după muchiile paralelipipedului rezultă

$$-\frac{\pi}{a_i} \leq k_i \leq \frac{\pi}{a_i} \quad (5.3)$$

Pentru rețeaua cubică $a_i = a$. A doua zonă Brillouin este cuprinsă în intervalul dintre $g_i = 1$ și $g_i = 2$, a treia zonă Brillouin este cuprinsă în intervalul dintre $g_i = 2$ și $g_i = 3$ ș.a.m.d. Aceste zone sunt echivalente. Conchidem că spațiul

$\vec{k}$ este divizat în domenii echivalente pentru care $\Delta g_i = 1$, numite zone Brillouin, care conțin fiecare toate stările distincte. Zona care este simetrică față de originea axelor de coordonate se numește prima zonă Brillouin; prin relația (5.2) ea determină setul valorilor posibile diferite ale vectorului de undă. Numărul valorilor permise ale lui $\vec{k}$ se poate găsi prin aplicarea condițiilor de ciclicitate Born-Karman

$$\varphi_k(x, y, z) = \varphi_k(x + L_x, y, z) = \varphi_k(x, y + L_y, z) = \varphi_k(x, y, z + L_z)$$

Deoarece

$$\varphi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = e^{i\vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i} \varphi(\vec{r}) ; \quad N_i a_i = L_i$$

rezultă $\exp(i k_i L_i) = 1$. Soluțiile acestei ecuații sunt de forma $k_i N_i a_i = 2\pi n_i$ unde n_i sunt numere întregi. Se obține

$$k_i = \frac{2\pi}{N_i a_i} n_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i \quad (5.4)$$

unde k_i este proiecția lui $\vec{k}$ pe direcția $\vec{a}_i$ iar L_i este lungimea cristalului pe direcția respectivă. Substituind (5.4) în (5.3) rezultă

$$-\frac{N_i}{2} \leq n_i \leq \frac{N_i}{2} \quad (5.5)$$

Prin urmare n_i ia N_i valori. Deci în prima zonă Brillouin, ca în oricare zonă Brillouin, $\vec{k}$ ia N_i valori distincte după fiecare direcție și deci în total $N = N_1 N_2 N_3$ valori permise. În finalul acestui paragraf vom demonstra că energia electronului este funcție periodică de $\vec{k}$, cu perioada egală cu un vector al rețelei reciproce. Scriem ecuațiile lui Schrödinger pentru funcțiile ϕ_k și ϕ_{k+K_i}

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \phi_k(\vec{r}) = E(\vec{k}) \phi_k(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \phi_{k+K_i} = E(\vec{k} + \vec{K}_i) \phi_{k+K_i}(\vec{r})$$

Deoarece $\phi_k = \phi_k + \kappa_l$ rezultă din aceste două ecuații că valorile proprii corespunzătoare ale energiei sunt egale între ele

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{K}_l) \quad (5.6)$$

Pentru calculul valorii $E(\vec{k})$ a energiei este necesară cunoașterea energiei potențiale cristaline $U(\vec{r})$. Valorile proprii $E(\vec{k})$ ale ecuației Schrödinger depind în afara vectorului de undă $\vec{k}$ și de alte numere cuantice cum ar fi ale spinului electronului, simetriei de rotație a potențialului cristalin, nivelelor inițiale atomice etc. Vom nota acest set de numere cuantice cu n , indice care de fapt numerează diferitele benzi de energie. Deci starea electronului în cristal va fi caracterizată de funcțiile $\varphi_{nk}(\vec{r})$ și de energia $E_n(\vec{k})$.

8.6. Masa efectivă a electronului

Energia electronului prezintă maxime și minime în funcție de $\vec{k}$. Dacă energia $E_n(\vec{k})$ are un minim sau un maxim în punctul $\vec{k} = \vec{k}_o$, atunci ea poate fi dezvoltată în serie în vecinătatea acestui punct

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_o) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_o} (k_i - k_{io})(k_j - k_{jo}) + \dots \quad (6.1)$$

unde k_i și k_j sunt componentele ortogonale ale vectorului de undă $\vec{k}$. Am neglijat termenii de ordin superior din dezvoltare și, de asemenea, am ținut cont că punctul $\vec{k}_o$ este un punct de extremum și derivate de ordinal întâi se anulează în acest punct, $(\partial E_n / \partial k_j)_{k_j=k_{jo}} = 0$. Deoarece energia E_n este un scalar și $\vec{k}$ este un vector mărimea $(\partial^2 E_n / \partial k_i \partial k_j)_{\vec{k}_o}$ este un tensor de rangul al doilea.

Reducând tensorul la axe principale, (6.1) devine

$$E_n(\vec{k}) - E_n(\vec{k}_o) = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i^2} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_o} (k_i - k_{io})^2$$

Pentru a putea scrie această energie sub forma uzuală a energiei unei particule libere, introducem tensorul inversului masei efective

$$\frac{1}{m_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\vec{k}_o} \quad (6.2)$$

care are componentele pe axele principale

$$\frac{1}{m_{ii}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i^2} \right)_{\vec{k}_o} \quad (6.3)$$

Pentru înțelegerea mai clară a lucrurilor notăm versorii axelor de coordonate ortogonale cu $\hat{v}_1, \hat{v}_2, \hat{v}_3$ și scriem

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\vec{k}} &= \hat{v}_1 \frac{\partial E}{\partial k_1} + \hat{v}_2 \frac{\partial E}{\partial k_2} + \hat{v}_3 \frac{\partial E}{\partial k_3} \\ \frac{d^2 E}{d\vec{k}^2} \vec{k}^2 &= \left[\frac{d}{d\vec{k}} \left(\hat{v}_1 \frac{\partial E}{\partial k_1} + \hat{v}_2 \frac{\partial E}{\partial k_2} + \hat{v}_3 \frac{\partial E}{\partial k_3} \right) \right] (\hat{v}_1 k_1 + \hat{v}_2 k_2 + \hat{v}_3 k_3)^2 = \\ &= \left(\hat{v}_1 \frac{\partial}{\partial k_1} + \hat{v}_2 \frac{\partial}{\partial k_2} + \hat{v}_3 \frac{\partial}{\partial k_3} \right) \left(\hat{v}_1 \frac{\partial E}{\partial k_1} + \hat{v}_2 \frac{\partial E}{\partial k_2} + \hat{v}_3 \frac{\partial E}{\partial k_3} \right) (\hat{v}_1 k_1 + \hat{v}_2 k_2 + \hat{v}_3 k_3)^2 = \\ &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} + \hat{v}_1 \hat{v}_2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} + \hat{v}_1 \hat{v}_3 \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_3} + \hat{v}_2 \hat{v}_1 \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_1} + \frac{\partial^2 E}{\partial k_2^2} + \hat{v}_2 \hat{v}_3 \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_3} + \hat{v}_3 \hat{v}_1 \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_1} + \right. \\ &\quad \left. \hat{v}_3 \hat{v}_2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_2} + \frac{\partial^2 E}{\partial k_3^2} \right) (k_1^2 + \hat{v}_1 \hat{v}_2 k_1 k_2 + \hat{v}_1 \hat{v}_3 k_1 k_3 + \hat{v}_2 \hat{v}_3 k_2 k_3 + \hat{v}_2 \hat{v}_1 k_2 k_1 + k_2^2 + k_3^2 + \hat{v}_3 \hat{v}_1 k_3 k_1 + \hat{v}_3 \hat{v}_2 k_3 k_2) = \\ &= \frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} k_1^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} k_1 k_2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_3} k_1 k_3 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 k_1} k_2 k_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_2^2} k_2^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_3} k_2 k_3 + \\ &\quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 k_1} k_3 k_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_2} k_3 k_2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_3^2} k_3^2 \end{aligned}$$

Am considerat pentru simplitatea scrierii $\vec{k}_o = 0$, astfel că dacă înmulțim cu $\frac{1}{2}$ membrul drept al ultimei ecuații se obține ultimul termen din ec. (6.1). De asemenea am avut în vedere relațiile $\hat{v}_i \hat{v}_j \hat{v}_i \hat{v}_j = 0, \hat{v}_i \hat{v}_j \hat{v}_j \hat{v}_i = 1$.

Introducând, de asemenea, cuasiimpulsul electronului care se mișcă în câmpul periodic al rețelei cristaline

$$p_i = \hbar(k_i - k_{oi}); \quad \vec{p} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}_o)$$

se poate scrie

$$E_n(\vec{k}) - E_n(\vec{k}_0) = \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_{ii}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_{ii}} \quad (6.4)$$

adică energia electronului în câmpul periodic are forma de energie cinetică a unui electron cu mase diferite de-a lungul axelor x, y, z; am considerat $k_{0i} = 0$. Expresia energiei (6.4) este redusă la axele principale care, scrisă desfășurată, arată astfel

$$E_n(\vec{k}) - E_n(0) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_{xx}} + \frac{k_y^2}{m_{yy}} + \frac{k_z^2}{m_{zz}} \right) \quad (6.4')$$

Pentru forma generală (4.2) a tensorului masei efective se scrie

$$E_n(\vec{k}) - E_n(0) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_{xx}} + \frac{k_y^2}{m_{yy}} + \frac{k_z^2}{m_{zz}} + \frac{2k_x k_y}{m_{xy}} + \frac{2k_x k_z}{m_{xz}} + \frac{2k_y k_z}{m_{yz}} \right) \quad (6.5)$$

Revenind la relația (4.4'), dacă toate componentele tensorului $1/m_{ii}$ sunt egale, se poate introduce noțiunea de masă efectivă scalară m^* . În acest caz energia (4.4') se scrie

$$E_n(\vec{k}) - E_n(0) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (6.6)$$

unde

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_{ii}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_x^2} \right)_0 = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_y^2} \right)_0 = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_z^2} \right)_0$$

Energia electronului în cristal este scrisă similar cu energia cinetică a electronului liber caracterizat prin masa efectivă m^* și impulsul $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Alegând o origine de referință a energiei pentru care $E_n(k_0) = 0$, se poate scrie

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

și în acest caz suprafețele de energie sunt sfere.acest rezultat este important deoarece permite în multe cazuri să considerăm proprietățile electronice ale solidelor (la unele metale) în cadrul teoriei electronilor liberi, așa cum am procedat în capitolul al VII-lea, înlocuind masa electronului liber cu o masă efectivă, care se poate determina experimental. Noțiunea de tensor al inversului masei efective sau, simplu, de masă efectivă ia în considerare interacțiunile suferite de către electron în mișcarea sa în câmpul periodic al rețelei cristaline.

La marginea inferioară a benzii de energie, unde $E_n(\vec{k})$ are minim

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i^2} \right)_{k_0} > 0$$

adică masa efectivă este pozitivă. Dimpotrivă la marginea superioară a benzii de energie, $E_n(\vec{k})$ are maxim, derivata a doua a energiei este negativă și masa efectivă este negativă

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i^2} \right)_{k_0} < 0$$

Vom vedea într-un paragraf următor că masa efectivă asemenea masei normale determină raportul dintre forță și accelerație numai că în cristal atunci când $m^* < 0$ electronul este accelerat în sensul invers sensului forței aplicate. Masa efectivă este o consecință a interacțiunii electronului cu rețeaua cristalină. Acest efect rezultă evident din expresia energiei ca urmare a perturbării stării de electron liber atunci când electronul se mișcă în câmpul periodic al rețelei cristaline. Pentru a găsi această expresie a energiei ne referim la ecuația Schrödinger (4.10). Pentru valori mici ale vectorului de undă $\vec{k}$, termenii

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \hbar^2 \frac{i\vec{k}\nabla}{m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} \cdot \vec{p})$$

din această ecuație pot fi considerați ca o perturbație, deoarece pentru $\vec{k} = 0$, ecuația (4.10) are forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_{n0} + U(\vec{r}) u_{n0} = E_n(0) u_{n0} \quad (6.7)$$

Presupunem că la $\vec{k} = 0$ energia are un extremum. Notăm această valoare cu E_0 și ne propunem să calculăm corecția la această energie pentru valori mici ale lui k . Presupunem, de asemenea, că energia este nedegenerată. Dacă E_0 corespunde unui extremum, atunci corecția liniară în $\vec{k}$ la energie va fi zero. Corecția quadratică în k constă din corecția obținută din aproximația teoriei perturbațiilor de ordinul întâi la termenul $\hbar^2 k^2 / 2m$ și din corecția obținută din aproximația teoriei perturbațiilor de ordinul doi la termenul $(\hbar/m) (\vec{k} \vec{p})$. Funcțiile de undă neperturbate ale ec. (6.7), $u_{n0}(\vec{r})$, constituie un sistem complet de funcții. Aplicând rezultatul general al teoriei perturbațiilor pentru stări nedegenerate se obține

$$E_n(\vec{k}) - E_n(0) = \left\langle u_{n0} \left| \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right| u_{n0} \right\rangle + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_s \frac{\langle u_{n0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{s0} \rangle \langle u_{s0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n0} \rangle}{E_{n0} - E_{s0}} =$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{ij} k_i k_j \sum_s \frac{\langle u_{n0} | \hat{p}_i | u_{s0} \rangle \langle u_{s0} | \hat{p}_j | u_{n0} \rangle}{E_n(0) - E_s(0)}$$
(6.8)

Sumarea după s nu se efectuează pentru $s = n$. Indicii i, j iau valorile x, y, z . De exemplu pentru $i = x$, $\hat{p}_i = \hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x$. Elementul de matrice

$$\left\langle u_{n0} \left| \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right| u_{n0} \right\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \int u_{n0}^* u_{n0} d^3 r = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{ij} k_i k_j \delta_{ij}$$
(6.9)

În acord cu (4.1) și (4.2), scriem pentru $k_{i0} = 0$

$$E_n(\vec{k}) - E_n(0) = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} m_{ij}^{-1} k_i k_j$$
(6.10)

Din ultimele trei ecuații se obține

$$\frac{1}{m_{ij}} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_s \frac{\langle u_{n0} | \hat{p}_i | u_{s0} \rangle \langle u_{s0} | \hat{p}_j | u_{n0} \rangle}{E_n(0) - E_s(0)}$$
(6.11)

unde m reprezintă masa electronului liber. Într-un cristal cubic se obține pentru masa efectivă, care este o mărime scalară

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle u_{no} | \hat{p}_i | u_{so} \rangle \right|^2}{E_n(0) - E_s(0)} \quad (6.12)$$

Se observă că E_{no} poate fi mai mare sau mai mic decât E_{so} , astfel că m^* poate fi mai mare sau mai mică de cât m .

8.7. Mișcarea electronilor în câmp extern

Calculăm întâi viteza medie $\langle \vec{v} \rangle = (1/m) \langle \vec{p} \rangle$ a electronului în starea de vector de undă $\vec{k}$

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{m} \frac{\hbar}{i} \int \Psi_k^* \nabla \Psi_k d^3 r \quad (7.1)$$

Pentru electronul liber

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

este o undă plană cu amplitudine constantă, astfel că

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\hbar}{im} \int \Psi_k^* i\vec{k} \Psi_k d^3 r = \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \frac{\vec{p}}{m}$$

Prin urmare, se obține aceeași relație ca în mecanica clasică. Pentru electronul în câmpul cristalin, periodic, se introduce în (7.1) funcția de undă Bloch

$$\Psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

și având în vedere că

$$\nabla \Psi_k(\vec{r}) = i\vec{k} \Psi_k(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\vec{r}} \nabla u_k(\vec{r})$$

se obține

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\hbar \vec{k}}{m} + \frac{\hbar}{im} \int_V \dot{u}_k(\vec{r}) \nabla u_k(\vec{r}) d^3r \quad (7.2)$$

Ultimul termen relevă interacțiunea electronului cu rețeaua cristalină. Diferențiem ambii membri ai ecuației (4.10a) în raport cu $\vec{k}$ și obținem

$$\left[\frac{i\hbar^2}{m} (\nabla + i\vec{k}) + \frac{\partial E_k}{\partial \vec{k}} \right] u_k(\vec{r}) = 0$$

Înmulțim la stânga cu $u_k^*(\vec{r})$ și integrând pe volumul V al cristalului se obține, ținând cont de condiția de normare (4.8a)

$$\int_V \dot{u}_k^* \nabla u_k d^3r = \frac{im}{\hbar^2} \nabla_k E(\vec{k}) - i\vec{k} \quad (7.3)$$

Substituind (7.3) în (7.2) rezultă

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\vec{k}) \quad (7.4)$$

Viteza electronului în cristal depinde de forma concretă a energiei $E(\vec{k})$. Această viteză se identifică cu viteza de grup a pachetului de unde constituit cu funcții Bloch

$$\langle \vec{v} \rangle = \nabla_k \omega = \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial (\hbar \omega)}{\partial \vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$$

În punctele de extrem $(\partial E / \partial \vec{k}) = 0$ și prin urmare $\langle \vec{v} \rangle = 0$. Să considerăm în continuare cazul când asupra electronilor din cristal (asupra cărora acționează câmpul electric cristalin) acționează o forță externă $\vec{F}$. Ecuațiile clasice de mișcare sunt valabile și pentru valorile medii cuantice (teoremele lui Ehrenfest), astfel că se poate presupune că legea de conservare a energiei este de forma

$$\frac{dE(\vec{k})}{dt} = \vec{v} \cdot \vec{F} \quad (7.5)$$

unde $\bar{v}$ este viteza medie (nu mai utilizăm în continuare parantezele de medie) dată de ec. (7.4) și dE/dt reprezintă rata de variație a energiei. Având în vedere că

$$\frac{dE(\bar{k})}{dt} = \frac{dE}{d\bar{k}} \frac{d\bar{k}}{dt}$$

se obține

$$\frac{d(\hbar\bar{k})}{dt} = \frac{d\bar{p}}{dt} = \bar{F} \quad (7.6)$$

relație identică cu cea din mecanica clasică. Mărimea $\bar{p} = \hbar\bar{k}$ se numește cuasiimpuls și joacă în această ecuație rolul impulsului electronului liber. Accelerația electronului se obține prin derivarea în raport cu timpul a vitezei medii

$$\bar{a} = \frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\bar{k}} E(\bar{k}) \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E(\bar{k})}{\partial \bar{k}} \right) \quad (7.7)$$

Deoarece $\partial E / \partial \bar{k}$ depinde de timp prin $\bar{k}$ se poate scrie (pentru componente)

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E}{\partial \bar{k}_i} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_j \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \bar{k}_i \partial \bar{k}_j} \right) \frac{d\bar{k}_j}{dt} = \sum_j \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \bar{k}_i \partial \bar{k}_j} \right) \frac{dp_j}{dt} \quad (7.8)$$

Introducem tensorul masei efective generalizate

$$\frac{1}{m_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{k}_i \partial \bar{k}_j} \quad (7.9)$$

Îi spunem masă efectivă generalizată deoarece depinde de vectorul de undă $\bar{k}$. În (6.2) masa efectivă a fost definită pentru $\bar{k} = \bar{k}_o$. Pentru energia electronului de formă quadratică (6.1), cele două mase coincid. Dacă tensorul inversului masei efective este redus la axele principale, atunci se obține

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{m_{ii}} F_i \quad (7.10)$$

În aproximația masei efective scalare se obține

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}$$

care este identică cu ecuația de mișcare din mecanica clasică.

8.8. Aproximația electronilor cuasiliberi

După cum vom vedea, spectrul energiei electronilor în cristal este alcătuit din zone permise separate de zone interzise; aceasta este o consecință a simetriei la translație a rețelei cristaline. Pentru a determina dependența energiei de vectorul de undă $\vec{k}$ în forma generală se utilizează metoda perturbațiilor. Există două aproximații, care se deosebesc prin alegerea aproximației zero (adică a stării neperturbate). Dacă se ia ca aproximație zero energia particulei libere și se consideră energia potențialului periodic ca o perturbație, numim această teorie aproximația electronului cuasiliber. Dacă se ia ca aproximație zero starea electronului din atomul izolat (care este component al rețelei cristaline) și de asemenea, energia potențialului periodic al rețelei ca perturbație, atunci teoria se numește aproximația electronului cuasilegat. În acest paragraf vom examina prima teorie. Ecuația Schrödinger pentru electronul liber

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_k^o(\vec{r}) = E_k^o \Psi_k^o(\vec{r}) \quad (8.1)$$

are ca soluție unda plană

$$\Psi_k^o(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (8.2)$$

cu un spectru energetic continuu

$$E^o(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (8.3)$$

În aproximația zero energia electronului are dependență pătratică de vectorul de undă $\vec{k}$ și de cuasiimpuls, fiind o funcție continuă de aceste mărimi. De asemenea, cuasiimpulsul este identic cu impulsul obișnuit iar masa efectivă este un tensor de rangul zero (scalar), identică cu masa electronului liber

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E^0(\vec{k})}{dk^2} = \frac{1}{m}; \quad m^* = m$$

În aproximația electronilor cuasiliberi se presupune că energia potențială periodică $U(\vec{r})$ este o mică perturbație care afectează starea electronului liber. $U(\vec{r})$ se poate dezvolta în serie Fourier, după vectorul rețelei reciproce $\vec{K}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3$

$$U(\vec{r}) = \sum_{g \neq 0} U_g e^{i\vec{K}_g \cdot \vec{r}} \quad (8.4)$$

g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi. Pentru ca energia potențială să fie reală trebuie ca $U_{-g} = U_g^*$. Primul termen din dezvoltarea (8.4), adică valoarea medie a energiei potențiale, se presupune egal cu zero, $U_0 = 0$. Dezvoltăm în serie Fourier și factorul periodic din funcția de undă Bloch

$$u_k(\vec{r}) = \sum_l a_l e^{i\vec{K}_l \cdot \vec{r}} \quad (8.5)$$

Substituind (8.5) și (8.4) în (4.10) pentru $u_k(\vec{r})$ se obține

$$\sum_l \frac{\hbar^2}{2m} K_l^2 a_l e^{i\vec{K}_l \cdot \vec{r}} + \sum_l \sum_{g \neq 0} U_g a_l e^{i(\vec{K}_l + \vec{K}_g) \cdot \vec{r}} + \sum_l \frac{\hbar^2}{m} (\vec{K}_l \cdot \vec{k}) a_l e^{i\vec{K}_l \cdot \vec{r}} = \sum_l \left(E_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) a_l e^{i\vec{K}_l \cdot \vec{r}} \quad (8.6)$$

În suma dublă substituim sumarea după l și g cu sumarea după $(l - g)$ și g . În acest caz la exponențială $\vec{K}_g + \vec{K}_l$ va fi înlocuit cu $\vec{K}_l$, astfel că suma dublă devine

$$\sum_l \sum_g U_g a_{l-g} e^{i\vec{K}_l \cdot \vec{r}}$$

Am avut în vedere relațiile

$$a_l e^{i(\vec{k}_l + \vec{K}_g) \cdot \vec{r}} = a_l e^{i\vec{K}_{l+g} \cdot \vec{r}} = a_{l-g} e^{i\vec{K}_l \cdot \vec{r}} \rightarrow a_{l-g} e^{i\vec{K}_l \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{K}_l + \vec{K}_g = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3 + g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 = (l_1 + g_1) \vec{b}_1 + (l_2 + g_2) \vec{b}_2 + (l_3 + g_3) \vec{b}_3 = \vec{K}_{l+g}$$

Pentru ca egalitatea (8.6) să fie satisfăcută pentru orice $\vec{r}$ suma coeficienților tuturor exponențialelor $\exp(i\vec{K}_l \cdot \vec{r})$ trebuie să fie nulă

$$\left[E_k - \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_l)^2 \right] a_l - \sum_{g \neq 0} U_g a_{l-g} = 0; \quad l_1, l_2, l_3 = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (8.7)$$

Acesta este un sistem infinit omogen de ecuații liniare cu coeficienții a_l necunoscuți. Pentru ca sistemul să admită o soluție diferită de zero trebuie ca determinantul său să fie egal cu zero

$$\left| E_k - \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_l)^2 - \sum_{g \neq 0} U_g \right| = 0$$

Din această ecuație se pot determina valorile proprii ale energiei E_k a electronului și apoi din (8.7) sistemul corespunzător al coeficienților a_l și prin urmare funcțiile de undă. Totuși obținerea soluției este dificilă chiar când se cunoaște potențialul periodic, adică se cunosc coeficienții U_g . De aceea sistemul (8.7) se rezolvă prin aproximații succesive, pornind de la starea electronului liber, care reprezintă soluția în aproximația zero, în care toți $U_g = 0$. Din ec. (8.7) rezultă

$$E_k - \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_l)^2 = 0 \quad \text{sau} \quad a_l = 0 \quad (8.8)$$

de unde rezultă expresia cunoscută a energiei pentru electronul liber

$$E_k = E_k^o = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (8.9)$$

Din (8.8) și (8.9) rezultă

$$a_0 \neq 0 \quad \text{și} \quad a_l = 0, (l \neq 0)$$

Pentru $l = 0$, adică pentru starea electronului liber se poate lua $a_0 = 1$, corespunzător cu condiția de normare la volumul unitate a funcției de undă a electronului liber. Să trecem acum la aproximația de ordinul întâi, în care U_g se consideră un potențial slab perturbator. În această aproximație introducem în (8.7) valorile lui E_k și a_0 obținute în aproximația de ordinul zero, deci $E_k = E_k^0$ (8.9) și $a_0 = a_{l-g}$ de unde rezultă $g = l$. Se obține

$$a_l = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{U_l}{K_l^2 + 2\vec{K}_l \cdot \vec{k}} = \frac{U_l}{E_k^0 - E_{\vec{k}+\vec{K}_l}^0} \quad (8.10)$$

pentru $l \neq 0$. Ansamblul acestor coeficienți constituie corecția la funcția de undă. În aproximația de ordinul întâi energia este dată de expresia

$$E_k = E_k^0 + E' = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E' \quad (8.11)$$

Substituim (8.10) și (8.11) în (8.7) și rezultă

$$E' a_l - U_l = \sum_{g \neq 0} U_g a_{l-g} \quad (8.12)$$

După cum se va vedea E' este o corecție (infinitesimală) de ordinul al doilea și $E' a_l$, ($l \neq 0$) este o corecție (infinitesimală) de ordinul al treilea, astfel că în ec. (8.12) este suficient să ne oprim la cazul $l = 0$. Având în vedere că $U_0 = 0$ și $a_0 = 1$, rezultă

$$E' = \sum_{g \neq 0} U_g a_{-g}$$

Substituind $-g$ cu g și ținând cont că $U_{-g} = U_g^*$ se obține folosind relația (8.10)

$$E' = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{g \neq 0} \frac{|U_g|^2}{K_g^2 + 2\vec{K}_g \cdot \vec{k}} \quad (8.12a)$$

Deci E' este o corecție de ordin al doilea, în U^2 , așa cum am presupus. Să considerăm acum cazul în care numitorii expresiilor (8.10) și (8.12a) tind la zero, adică

$$\frac{1}{2} \bar{K}_g^2 + (\bar{K}_g \cdot \bar{k}) = \bar{K}_g \left(\frac{\bar{K}_g}{2} + \bar{k} \right) \approx 0 \quad (8.13)$$

În această situație coeficientul a_l și corecția E' la energie nu vor mai avea valori mici și deci relațiile (8.10) și (8.12a) nu mai sunt aplicabile. Apare că mișcarea aproape liberă a electronului suferă o perturbație puternică atunci când vectorul de undă $\bar{k}$ satisface relația (8.13) pentru un anumit vector $\bar{K}_g$ al rețelei reciproce. Această perturbație puternică este similară cu o reflexie Bragg a unei electronice pe un plan atomic perpendicular pe vectorul $\bar{K}_g$. Este evidențiată natura ondulatorie a mișcării electronului în câmp cristalin. Ecuația (8.13) este ecuația unui plan perpendicular pe vectorul $\bar{K}_g$ prin mijlocul acestuia. Aceste plane reprezintă în spațiul reciproc fețele zonei Brillouin și prin urmare atunci când vectorul de undă $\bar{k}$ ajunge la frontiera zonei Brillouin electronul în cristal suferă o reflexie Bragg puternică. Să considerăm un electron de vector de undă $\bar{k}$; el satisface condiția (8.13) pentru un anumit $\bar{K}_g$. Dacă amplitudinea corespunzătoare U_g a energiei potențiale periodice nu este apropiată de zero atunci a_g (8.10) este mare (ca și a_o). În acest caz, pentru $l = 0$ și $l = g$ sistemul de ecuații (8.7) se reduce la următoarele două ecuații

$$\begin{aligned} \left[E_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] a_o &= U_{-g} a_g \\ \left[E_k - \frac{\hbar^2}{2m} (\bar{k} + \bar{K}_g)^2 \right] a_g &= U_g a_o \end{aligned} \quad (8.14)$$

Acesta este un sistem de ecuații liniare, omogene, pentru a_o și a_g . Sistemul are soluție diferită de zero numai dacă determinantul său este egal cu zero, de unde rezultă

$$\left[E_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] \left[E_k - \frac{\hbar^2}{2m} (\bar{k} + \bar{K}_g)^2 \right] - |U_g|^2 = 0 \quad (8.15)$$

Rezolvând această ecuație în E_k și ținând cont de (8.13) se obține

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |U_g| \quad (8.16)$$

Prin urmare, pentru electronul caracterizat de vectorul de undă $\vec{k}$, care satisface condiția de interferență (8.13) energia suferă o discontinuitate sau un salt egal cu $2|U_g|$ pe fețele zonelor Brillouin. Să considerăm pentru ilustrare un cristal unidimensional în care $K_g = 2\pi g/a$ și condiția (8.13) capătă forma

$$\frac{1}{2} \frac{4\pi^2 g^2}{a^2} \pm k \cdot \frac{2\pi}{a} = 0$$

Se obține

$$k = k_g = \pm \frac{\pi}{a} g ; g = 1, 2, 3, \dots$$

Pentru $g = 1$, k ia valori distincte în domeniul

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

care coincide cu rezultatul (5.3), prima zonă Brillouin. Pe Fig. 8.1 se reprezintă dependența de k a lui E_k (6.16). Pentru valori ale lui k depărtate de k_g corecția la energie este mică și se poate considera $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ unde m este masa electronului liber. La valorile $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a, \pm 3\pi/a \dots$ În spectrul energetic al electronului apar zone interzise de energie de lărgime $2|U_1|, 2|U_2|, 2|U_3|$, etc. Prin urmare, spectrul energetic al electronului în cristal prezintă o structură de benzi în care benzile de energie permise sunt separate prin benzi de energie interzise. Lărgimea unei benzi interzise este $2|U_g|$ și deci este cu atât mai mare cu cât este mai mare energia potențială $U(\vec{r})$. Cu creșterea energiei E_k lărgimea benzilor permise de energie se mărește iar lărgimea benzilor de energie interzise se micșorează. În acord cu condiția (5.6) energia electronului este funcție periodică de vectorul de undă $\vec{k}$ în interiorul fiecărei benzi permise, adică $E(k + 2\pi/a) = E(k)$. Aceasta face posibil să deplasăm curbele $E(k)$ din celelalte zone în prima zonă Brillouin, cu un vector al rețelei reciproce, obținând așa-numita schemă redusă (Fig. 8.2) unde alternează maximele cu minimele energiei. Schema de benzi de energie din Fig. 8.1 se numește schema extinsă. În Fig. 8.2 se prezintă alăturat și modelul zonal al corpului solid unde zonele permise a fi ocupate cu electroni (cele hașurate) alternează cu zonele interzise (cele nehașurate).

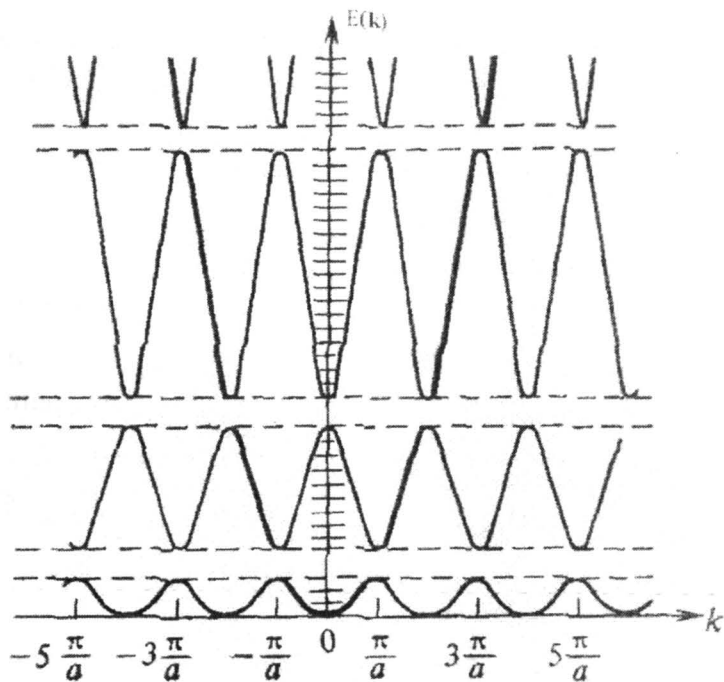


Fig. 8.1

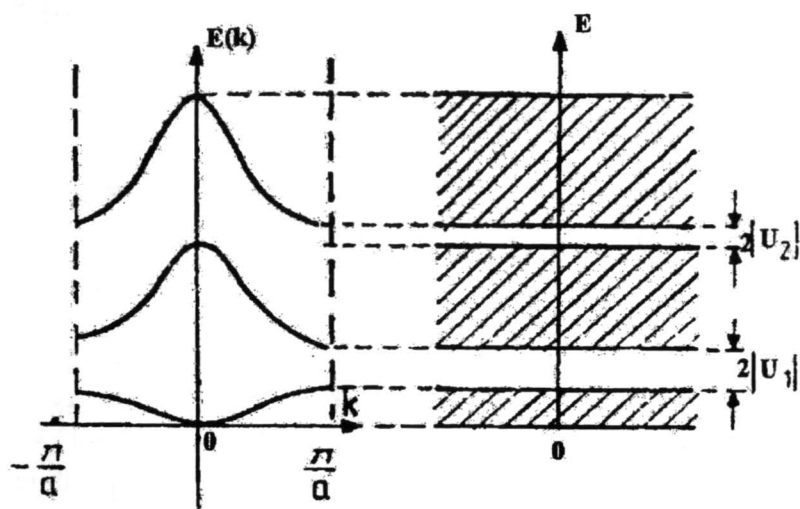


Fig. 8.2

8.9. Zone Brillouin

Zona Brillouin este o construcție geometrică în spațiul reciproc, analoagă celulei Wigner–Seitz din spațiul direct. Să examinăm condiția (8.13)

$$\vec{K}_g \cdot \left(\frac{\vec{K}_g}{2} + \vec{k} \right) = 0 \quad (9.1)$$

unde $\vec{K}_g$ este un vector al rețelei reciproce și $\vec{k}$ este vectorul de undă al electronului. Această condiție, existentă unde energia electronului are o discontinuitate arată că vectorii $\vec{K}_g$ și $(\vec{K}_g/2) + \vec{k}$ sunt ortogonali. În Fig. 8.3 ducem vectorul $\vec{k}$ într-un punct ce coincide cu capătul vectorului $\vec{K}_g$ și ducem un plan (AA') prin mijlocul vectorului $\vec{K}_g$, perpendicular pe acesta. Orice vector care se află în acest plan va fi perpendicular pe vectorul $\vec{K}_g$.

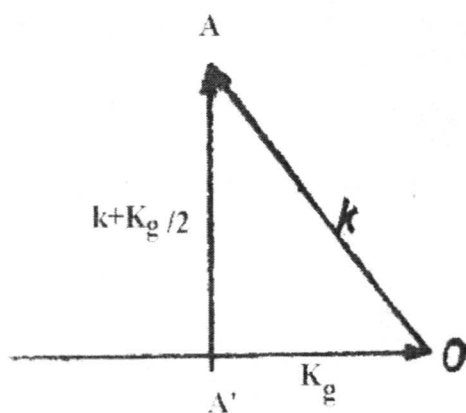


Fig. 8.3

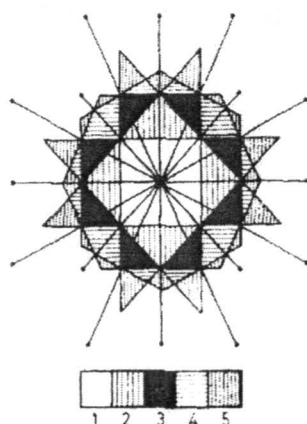


Fig. 8.4

Însă un vector care se află în planul AA' poate fi considerat ca sumă a vectorilor care se termină (cu vârfurile) pe planul AA'. Prin urmare toți vectorii care se termină în planul AA' satisfac condiția (9.1) care reprezintă ecuația unui plan perpendicular pe vectorul $\vec{K}_g$. Pentru a găsi toate valorile posibile ale lui $\vec{k}$ ce satisfac această condiție trebuie să fie dați toți vectorii $\vec{K}_g$. În acest scop se

constuiește rețeaua reciprocă cu vectorii de bază $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ și din originea coordonatelor, $\vec{k} = 0$ (luată într-un nod) se duc vectorii $\vec{K}_g$. Ansamblul planelor care trec prin mijlocul vectorilor $\vec{K}_g$, și sunt perpendiculare pe aceștia, va defini toți vectorii $\vec{k}$ ce satisfac condițiile

$$E^o(\vec{k} + \vec{K}_g) = E^o(\vec{k}) \quad \text{sau} \quad \vec{K}_g \left(\frac{\vec{K}_g}{2} + \vec{k} \right) = 0 \quad (9.1a)$$

Condiția (9.1) permite astfel construirea zonelor Brillouin pentru orice cristal. În Fig. 5.4 sunt prezentate primele 5 zone Brillouin pentru o rețea plană pătratică. Procedul este simplu. Se construiește rețeaua reciprocă a rețelei plane pătrate cu $b_1 = 2\pi/a$ în direcția k_x și $b_2 = 2\pi/a$ în direcția k_y (rețeaua reciprocă este suprapusă spațiului $\vec{k}$) care este tot o rețea pătratică. Fixăm punctul $\vec{k} = 0$ într-un nod al rețelei. Se duc vectorii $\vec{K}_g$ la vecinii cei mai apropiați (care sunt patru) și se duc drepte perpendiculare pe mijlocul acestor vectori. Aceste drepte delimitează un pătrat (care este hașurat) care reprezintă prima zonă Brillouin. Se duc apoi vectorii $\vec{K}_g$ la vecinii apropiați de ordinul doi, se duc drepte perpendiculare pe mijlocul acestor vectori, care delimitează o a doua zonă. Extrăgând din această zonă prima zonă, rămâne a doua zonă Brillouin (nehașurată pe figură), ș.a.m.d. Pentru construirea zonelor Brillouin în spațiul tridimensional se procedează în mod similar. Se fixează originea $\vec{k} = 0$ într-un nod al rețelei și se duc vectorii $\vec{K}_g$ din origine la vecinii cei mai apropiați (numiți vecini de ordinul întâi). Se duc plane perpendiculare pe mijlocul acestor vectori. Aceste plane delimitează poliedrul de volum minim care conține punctul $\vec{k} = 0$ și acest poliedru reprezintă prima zonă Brillouin. Se duc apoi vectorii $\vec{K}_g$ la vectorii apropiați de ordinul doi, se duc plane mediatoare, perpendiculare pe acești vectori. Acestea delimitează al doilea poliedru din care extrăgând prima zonă se obține a doua zonă Brillouin. Toate zonele Brillouin au același volum $(2\pi)^3/\Omega$, unde Ω este volumul celulei unitate din spațiul direct. Numărul de stări din volumul V în unitatea de volum din spațiul $\vec{k}$ este $V/(2\pi)^3$, astfel că numărul de stări cuantice ale electronului în toate zonele Brillouin este același $[V/(2\pi)^3][(2\pi)^3/\Omega] = V/\Omega = N$, adică numărul de celule unitate din cristal (nu am luat în considerare degenerarea de spin). Pentru exemplificare ne vom referi la construcția zonelor Brillouin în sistemul cubic.

Pentru rețeaua cubică simplă rețeaua reciprocă este tot o rețea cubică simplă. Plasăm originea $\vec{k} = 0$ într-unul din nodurile rețelei. Numărul nodurilor cele mai apropiate de origine este egal cu șase. Cele șase plane mediatoare, perpendiculare pe vectorii $\vec{K}_g$ duși din origine la cele șase noduri delimitează în spațiul vectorului de undă un cub (prima zonă Brillouin) cu latura $2\pi/a$ și volumul $8\pi^3/a^3$. Ecuatiile fețelor primei zone Brillouin se obțin substituind $g_i = 1$, $g_j = g_k = 0$, ($i, j, k = 1, 2, 3$) în ec. (9.1) rescrisă sub forma

$$a(g_1 k_x + g_2 k_y + g_3 k_z) + \pi(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2) = 0$$

Ecuatiile acestor plane sunt

$$ak_x = \pm\pi; \quad ak_y = \pm\pi; \quad ak_z = \pm\pi$$

Cea de a doua zonă Brillouin este cuprinsă între prima zonă și dodecaedrul construit din planele mediatoare, perpendiculare pe cei doisprezece vectori duși din origine către cei doisprezece vecini apropiați de ordinul doi (în spațiul reciproc). Ecuatiile frontierelor celei de a doua zone Brillouin sunt

$$a(k_x \pm k_y) = \pm 2\pi; \quad a(k_x \pm k_z) = \pm 2\pi; \quad a(k_y \pm k_z) = \pm 2\pi$$

A treia zonă Brillouin este cuprinsă între dodecaedrul de mai sus și suprafețele

$$ak_i = \pm\pi$$

A patra zonă Brillouin este cuprinsă între cea de a treia zonă și planele

$$a(k_x \pm k_y \pm k_z) = \pm 3\pi; \quad ak_i = \pm\pi, \quad i = x, y, z$$

Aceste prime patru zone Brillouin ale rețelei cubice simple sunt reprezentate în Fig. 8.5.

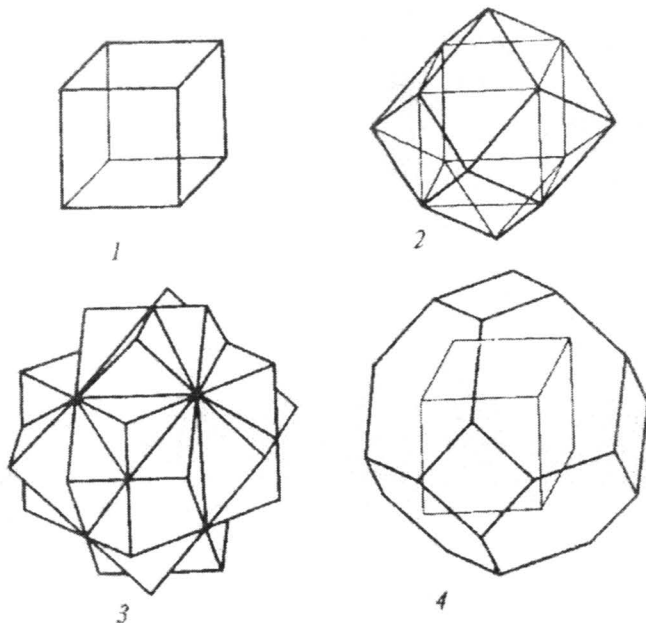


Fig. 8.5

Vom discuta în continuare rețelele cubice cu volum centrat și cu fețe centrate. Mai întâi vom arăta că rețeaua reciprocă a unei rețele cubice cu fețe centrate este o rețea cubică cu volum centrat și vice versa, rețeaua reciprocă a unei rețele cubice cu volum centrat este o rețea cubică cu fețe centrate. În acest scop să considerăm un cub (Fig. 8.6) cu axele rectangulare x, y, z orientate de-a lungul muchiilor sale. Cu cercuri negre am simbolizat atomii de pe fețele cubului și cu un cerc gol în interior, atomul din centrul cubului. Notăm cu $\vec{i}_o, \vec{j}_o, \vec{k}_o$ versorii axelor de coordonate și cu a latura cubului. Vectorii de bază $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ai rețelei cubice cu fețe centrate care leagă originea cu atomii $\square$ cei mai apropiați pot fi aleși astfel

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\vec{i}_o + \vec{k}_o) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\vec{i}_o + \vec{j}_o) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{j}_o + \vec{k}_o)\end{aligned}\tag{9.2}$$

Se poate verifica ușor că

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{a^2}{4} (\vec{i}_o - \vec{j}_o + \vec{k}_o)$$

și prin urmare, volumul celulei unitate

$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \frac{a^3}{4}$$

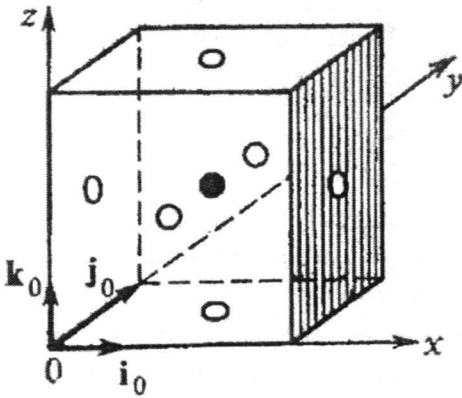


Fig. 8.6

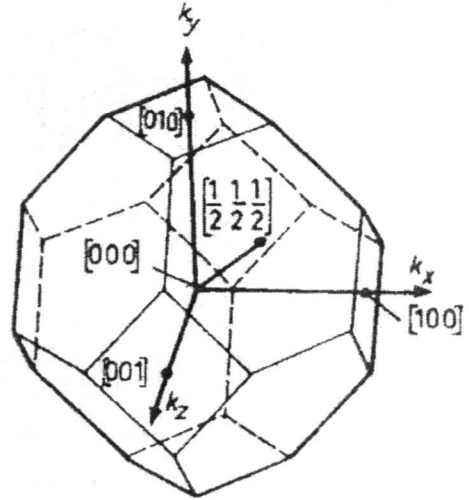


Fig. 8.7

Adică este egal cu $\frac{1}{4}$ din volumul cubului. Vectorii rețelei reciproce sunt

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{1}{\Omega} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{1}{a} (\vec{i}_o - \vec{j}_o + \vec{k}_o) \\ \vec{b}_2 &= \frac{1}{\Omega} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = \frac{1}{a} (\vec{i}_o + \vec{j}_o - \vec{k}_o) \\ \vec{b}_3 &= \frac{1}{\Omega} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = \frac{1}{a} (-\vec{i}_o + \vec{j}_o + \vec{k}_o) \end{aligned} \quad (9.3)$$

Să considerăm acum rețeaua cubică directă cu volum centrat cu vectorii $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3$ care leagă originea 0 cu atomii o din centrele cuburilor din față, în jos și la stânga originii din Fig. 8.5. Vectorii fundamentali ai acestei rețele pot fi aleși astfel

$$\begin{aligned}
 \vec{a}'_1 &= \frac{a}{2} (\vec{i}_o - \vec{j}_o + \vec{k}_o) \\
 \vec{a}'_2 &= \frac{a}{2} (\vec{i}_o + \vec{j}_o - \vec{k}_o) \\
 \vec{a}'_3 &= \frac{a}{2} (-\vec{i}_o + \vec{j}_o - \vec{k}_o)
 \end{aligned} \tag{9.4}$$

Din compararea relațiilor (9.4) și (9.3) se observă că rețeaua reciprocă a rețelei cubice cu fețe centrate este o rețea cubică cu volum centrat. Rețeaua reciprocă a rețelei cu volum centrat are vectorii fundamentali

$$\begin{aligned}
 \vec{b}'_1 &= \frac{1}{\Omega} \vec{a}'_2 \times \vec{a}'_3 = \frac{1}{a} (\vec{i}_o + \vec{k}_o) \\
 \vec{b}'_2 &= \frac{1}{\Omega} \vec{a}'_3 \times \vec{a}'_1 = \frac{1}{a} (\vec{i}_o + \vec{j}_o) \\
 \vec{b}'_3 &= \frac{1}{\Omega} \vec{a}'_1 \times \vec{a}'_2 = \frac{1}{a} (\vec{j}_o + \vec{k}_o)
 \end{aligned} \tag{9.5}$$

Din compararea relațiilor (9.5) și (9.2) se observă că rețeaua reciprocă a rețelei cubice cu volum centrat este o rețea cu fețe centrate. Să considerăm rețeaua cubică cu fețe centrate a cărei rețea reciprocă este o rețea cu volum centrat. Ducem opt segmente din originea aleasă într-un nod din vârful cubului până la vecinii cei mai apropiați situați pe direcțiile diagonalelor spațiale ale cubului (în centrele acestora) care au același vârf cu originea aleasă. Ducem apoi planele mediatore, perpendiculare pe cele șase segmente care unesc originea cu vecinii de ordinul doi așezați în perechi de-a lungul axelor x, y, z la distanța a (latura cubului) unul de altul. Se obține prima zonă Brillouin sub forma unui poliedru cu 14 fețe dintre care șase sunt sub formă de pătrat și opt sunt sub formă de hexagon, așa cum se reprezintă în Fig. 8.7. Ecuațiile fețelor zonei Brillouin pot fi scrise utilizând relația (9.1). De exemplu pentru $\vec{K}_g = \vec{b}'_1$ se obține

$$\frac{2\pi^2}{a^2} (\vec{i}_o - \vec{j}_o + \vec{k}_o)^2 + \vec{k} \cdot \frac{2\pi}{a} (\vec{i}_o - \vec{j}_o + \vec{k}_o) = 0$$

sau

$$-k_x + k_y - k_z = 3\pi/a$$

Această ecuație determină una din cele opt fețe hexagonale. Dacă considerăm

$$\vec{K}_g = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \vec{i}_o$$

se obține din (9.1), $k_x = -2\pi/a$, care determină una din cele șase fețe pătrate. Deci observăm că zona Brillouin pentru rețeaua directă cu fețe centrate este alcătuită din planele duse perpendicular pe mijloacele segmentelor care unesc originea cu vecinii de ordinal întâi și din planele duse perpendicular pe mijloacele segmentelor care unesc originea cu vecinii de ordinul doi. Am văzut că rețeaua reciprocă a rețelei directe cubice cu volum centrat este o rețea cubică cu fețe centrate. Planele mediatoare pe segmentele care unesc originea cu cele 12 noduri din prima vecinătate determină prima zonă Brillouin care este un poliedru cu 12 fețe (dodecaedru). După ce am discutat semnificația geometrică a relației (9.1) vom discuta în continuare semnificația sa fizică. Dacă avem în vedere că $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, unde λ este lungimea de undă de Broglie asociată electronului, $|\vec{K}_g| = 2\pi/d$, unde l este un număr întreg și d este distanța dintre planele atomice cele mai apropiate ale rețelei directe, care corespund vectorului $\vec{K}_g$, notând cu θ unghiul dintre normala la plan și vectorul de undă $\vec{k}$, condiția (9.1) poate fi scrisă

$$-\frac{2\pi}{\lambda} \frac{l}{d} \cos\theta + \frac{\pi^2}{d^2} = 0$$

Se obține $2d \sin\theta = l\lambda$, care este cunoscuta relație Bragg de interferență a radiațiilor Röntgen. Din acest punct de vedere discontinuitatea energiei poate fi interpretată astfel: datorită reflexiei Bragg undele incidentă și reflectată interferează astfel că în direcțiile perpendiculare pe planele atomice iau naștere unde staționare (undele progresive pot fi numai de-a lungul planelor atomice). Deoarece unele stări sunt interzise vor fi interzise și unele valori ale energiei. Discontinuitatea energiei apare pe toate fețele zonelor Brillouin. Important este de asemenea faptul că pe fețele zonelor Brillouin $U_g \neq 0$ și astfel a_l (8.10) și E' (8.12) au semnificația fizică acceptată. Pentru a demonstra aceasta să considerăm o rețea cu vectorii fundamentali $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ și care conține s atomi pe celula unitate. Considerăm că cei s atomi în celulă sunt caracterizați de vectorii $\vec{R}_n = u_n \vec{a}_1 + v_n \vec{a}_2 + w_n \vec{a}_3$ ($n = 1, 2, 3, \dots s$). Dacă cei s atomi sunt identici atunci se poate scrie energia de interacție

$$U(\vec{r}) = \sum_n U_1(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

unde $|\vec{r} - \vec{r}_n|$ este distanța de la electron la atomul n în celula zero iar $U_1(\vec{r})$ este potențialul periodic pentru una din subrețele. Prin urmare,

$$U_1(\vec{r} - \vec{r}_n) = \sum_g U_{1g} e^{i\vec{K}_g(\vec{r} - \vec{r}_n)}$$

și

$$U(\vec{r}) = \sum_g \sum_n U_{1g} e^{-i\vec{K}_g \vec{r}_n} e^{i\vec{K}_g \vec{r}}$$

Scriem această ultimă relație sub forma

$$U(\vec{r}) = \sum_g U_g e^{i\vec{K}_g \vec{r}} \quad (9.6)$$

unde

$$U_g = U_{1g} S_g$$

S_g este factorul de structură

$$S_g = \sum_{n=1}^s e^{-i\vec{K}_g \cdot \vec{r}_n} = \sum_{n=1}^s e^{-2\pi i (g_1 u_n + g_2 v_n + g_3 w_n)} \quad (9.7)$$

Această expresie a factorului de structură pentru electroni coincide cu cea pentru raze X. Pentru o rețea cubică simplă rețeaua reciprocă este de asemenea o rețea cubică simplă și $b_1 = b_2 = b_3 = 2\pi/a$. În acest caz distanța de a origine la planul $(g_1 g_2 g_3)$ așa cum rezultă din ec. (8.1) este dată de relația

$$h_{g_1 g_2 g_3} = \frac{1}{2} |\vec{K}_g| = \frac{\pi}{a} \sqrt{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}$$

Pentru rețeaua cubică cu fețe centrate, care conține patru atomi în celula unitate cu coordonatele $(u_n, v_n, w_n) = (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)$, factorul de structură (9.7) devine

$$S = 1 + e^{-\pi i(g_2+g_3)} + e^{-\pi i(g_1+g_3)} + e^{-\pi i(g_1+g_2)}$$

Astfel

$$S_{100} = 0, \quad S_{110} = 0, \quad S_{111} = 4, \quad S_{200} = 4$$

Numărul de plane pentru celula cubică mediatore pe vectorii rețelei reciproce orientați în diverse direcții este prezentat în Tabela 8.1. În aceeași Tabelă este dată și distanța de la origine la aceste plane.

Tabela 8.1

Plane	(100)	(110)	(111)	(200)	(220)
Numărul de plane	6	12	8	6	12
$h_{g_1 g_2 g_3} \times \frac{a}{\pi}$	1	$\sqrt{2}$	2	2	$2\sqrt{2}$

Din valoarea factorului de structură rezultă că zona Brillouin nu poate să conțină plane (100) și (110) pentru care $S = 0$ (și deci $U_g = 0$). Prima zonă Brillouin conține 8 fețe plane (111) și 6 fețe plane (200), în total 14 fețe, așa cum s-a obținut și din construcția geometrică. Celula diamantului poate fi considerată că este construită din două celule cubice cu fețe centrate suprapuse, deplasate una față de cealaltă cu $1/4$ din lungimea diagonalei spațiale a cubului. Celula unitate complexă conține 8 atomi cu coordonatele $(u_n, v_n, w_n) = (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0), (1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 1/4)$. Factorul de structură pentru rețeaua de tipul diamantului are expresia

$$S_{g_1 g_2 g_3} = 1 + \exp[-i\pi(g_2 + g_3)] + \exp[-i\pi(g_1 + g_3)] + \exp[-i\pi(g_1 + g_2)] + \exp[-i\pi(g_1 + g_2 + g_3)/2] + \exp[-i\pi(g_1 + 3g_2 + 3g_3)/2] + \exp[-i\pi(3g_1 + g_2 + 3g_3)/2] + \exp[-i\pi(3g_1 + 3g_2 + 3g_3)/2]$$

Pentru diversele plane $(g_1 g_2 g_3)$ se obține

$$S_{100} = 0, \quad S_{110} = 0, \quad S_{111} = 6, \quad S_{200} = 0, \quad S_{211} = 0, \quad S_{220} = 8, \quad S_{221} = 0.$$

Prima zonă Brillouin are forma unui poliedru cu 14 fețe ca în Fig. 8.7, care sunt plane (111) și (220).

8.10. Aproximația electronilor cusailegați

În aproximația electronilor cuasilegați (numită și aproximația electronilor strâns legați sau a legăturii tari) pentru rezolvarea ecuației lui Schrödinger a electronului în câmpul periodic al rețelei cristaline se utilizează ca aproximație de ordinul zero starea electronului într-un atom izolat. Funcția de undă $\Psi_0(\vec{r})$ a electronului în starea s în atomul izolat satisface ecuația Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_0 + U_0(\vec{r})\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (10.1)$$

unde $U_0(\vec{r})$ este energia potențială a electronului în atomul izolat și E_0 este energia stării considerate a electronului în atom. În Fig. 8.8. sunt reprezentate energia potențială și nivelele de energie ale electronului într-un atom izolat. În cele ce urmează vom considera cunoscute soluțiile ecuației Schrödinger pentru atom. Pentru determinarea energiei electronului din cristal în aproximația de ordinul unu se utilizează funcția de undă

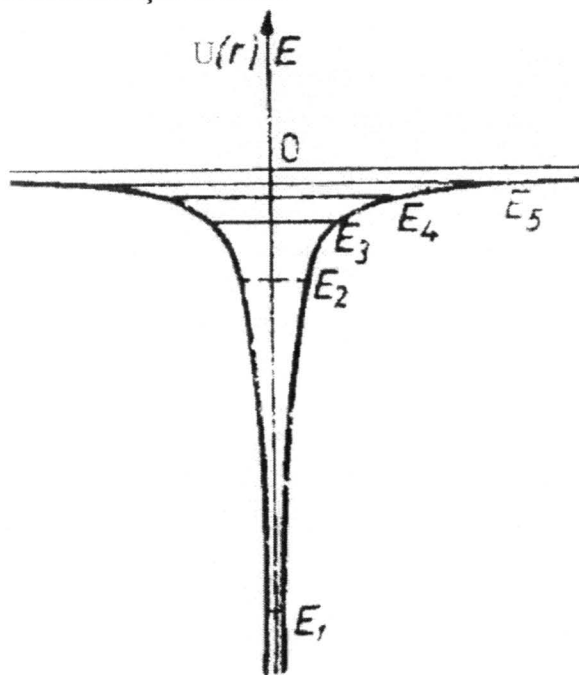


Fig. 8.8

a aproximației de ordinul zero. Presupunem inițial că atomii cristalului nu interacționează unul cu altul. Fixăm originea coordonatelor într-un nucleu oarecare astfel că coordonatele celorlalte nuclee pot fi reprezentate sub forma vectorului de translație

$$\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Notăm raza vectoare a electronului cu $\vec{r}$ și deci distanța dintre punctul $\vec{r}$ și nucleul $\vec{a}_n$ este egală cu $|\vec{r} - \vec{a}_n|$. Funcția de undă a electronului din atomul $\vec{a}_n$ se scrie $\Psi_o(|\vec{r} - \vec{a}_n|)$. Într-o rețea cristalină ideală toate nodurile, N , sunt echivalente, astfel că energia E_o a electronului considerat este degenerată de N ori (dacă nu luăm spinul în considerare). Datorită interacțiunii electronului cu toți ceilalți atomi nivelul de energie E_o se despică formând o bandă de energie și degenerarea se ridică (cel puțin parțial). Așa cum se cunoaște din teoria perturbațiilor în cazul degenerat funcția de undă în aproximația de ordinul zero se construiește ca o combinație liniară a tuturor funcțiilor de undă degenerare.

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \Psi_o(|\vec{r} - \vec{a}_n|) \quad (10.2)$$

Coeficienții C_n se iau astfel încât $\Psi(\vec{r})$ să satisfacă condiția de translație

$$\Psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Psi(\vec{r}) \quad (10.3)$$

Se poate vedea ușor că pentru ca această condiție să fie satisfăcută este suficient să luăm $C_n = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}_n)$ și prin urmare

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Psi_o(|\vec{r} - \vec{a}_n|) \quad (10.4)$$

Să verificăm că funcția de undă (10.4) satisface condiția (10.3)

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r} + \vec{a}_m) &= \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Psi_o(|\vec{r} - \vec{a}_n + \vec{a}_m|) = e^{i\vec{k}\vec{a}_m} \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} \Psi_o[|\vec{r} - (\vec{a}_n - \vec{a}_m)|] = \\ &= e^{i\vec{k}\vec{a}_m} \sum_l e^{i\vec{k}\vec{a}_l} \Psi_o(|\vec{r} - \vec{a}_l|) \end{aligned}$$

$\vec{a}_l = \vec{a}_n - \vec{a}_m$ parcurge aceleași valori ca și $\vec{a}_n$ numai că într-o altă ordine și prin urmare

$$\sum_l e^{i(\vec{k}\vec{a}_l)} \Psi_o(|\vec{r} - \vec{a}_l|) = \Psi(\vec{r})$$

Deci condiția de translație este satisfăcută. Funcția de undă atomică Ψ_o scade rapid cu distanța (exponențial) și în virtutea acestui fapt funcția de undă a electronului în cristal (10.4) în apropierea nodului n se comportă aproximativ ca o funcție de undă atomică

$$\Psi(\vec{r}) = \text{const} \times \Psi_o(|\vec{r} - \vec{r}_n|)$$

Funcția de undă a electronului în rețea satisface ecuația Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(\vec{r}) \Psi = E \Psi \quad (10.5)$$

unde $U(\vec{r})$ este energia potențială periodică, selfconsistentă ($U(\vec{r}) \neq \sum_n U_o(\vec{r} - \vec{a}_n)$) și E este valoarea proprie a energiei electronului care se mișcă în cristal. Pentru a determina energia E înmulțim ambii membri ai ec. (10.5) la stânga cu Ψ^* și integrăm pe volumul cristalului. După cum se știe funcția de undă (8.4) scrisă în aproximația de ordinul zero permite să se obțină valoarea energiei în aproximația de ordinul unu. Se obține

$$E = \frac{\int \Psi^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) d^3 r}{\int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3 r}$$

Substituind valoarea funcției (10.4) și notând $\vec{r} - \vec{a}_n = \vec{R}_n$ rezultă

$$E = E_o + \frac{\sum_m \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} \int \Psi_o^*(\vec{R}_m) [U(\vec{r}) - U_o(\vec{R}_n)] \Psi_o(\vec{R}_n) d^3 r}{\sum_m \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} \int \Psi_o^*(\vec{R}_m) \Psi_o(\vec{R}_n) d^3 r} \quad (10.6)$$

$$\vec{R}_n = \vec{r} - \vec{a}_n ; \quad \vec{R}_m = \vec{r} - \vec{a}_m$$

unde am utilizat relațiile

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Psi_o(\vec{R}_n) = E_o \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Psi_o(\vec{R}_n) + \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} [U(\vec{r}) - U_o(\vec{R}_n)] \Psi_o(\vec{R}_n)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_o(\vec{R}_n) = [E_o - U_o(\vec{R}_n)] \Psi_o(\vec{R}_n)$$

Toate nodurile sunt echivalente și în expresia (10.6) atât numărătorul cât și numitorul nu depind separat de $\vec{a}_n$ și $\vec{a}_m$ ci numai de diferența lor, adică de poziția relativă a nodurilor. Se poate simplifica expresia (10.6) presupunând $\vec{a}_m = 0$ și $\vec{R}_m = \vec{r}$, iar sumele după m înseamnă multiplicarea cu N la numărător și la numitor. Prin urmare

$$E = E_o + \frac{\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \int \Psi_o^*(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U_o(\vec{R}_n)] \Psi_o(\vec{R}_n) d^3r}{\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \int \Psi_o^*(\vec{r}) \Psi_o(\vec{R}_n) d^3r}$$

În ipoteza că se poate neglija acoperirea funcțiilor de undă chiar pentru nodurile imediat vecine

$$\int \Psi_o^*(\vec{r}) \Psi_o(\vec{R}_n) d^3r = \delta_{on} = \begin{cases} 0, & n \neq 0 \\ 1, & n = 0 \end{cases} \quad (10.8)$$

Integrala de la numărătorul funcției din (10.7) pentru $n = 0$ devine

$$\int \Psi_o^*(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U_o(\vec{r})] \Psi_o(\vec{r}) d^3r = \int |\Psi_o(\vec{r})|^2 [U(\vec{r}) - U_o(\vec{r})] d^3r = -C < 0 \quad (10.9)$$

După cum se vede în Fig. 10.9 diferența $U(\vec{r}) - U_o(\vec{r})$ este totdeauna negativă

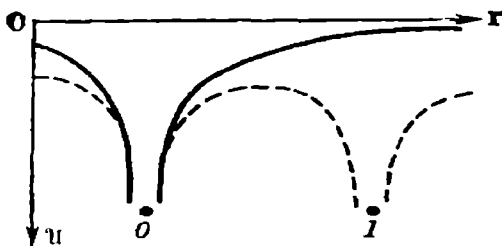


Fig. 8.9

Cu linie întreruptă este reprezentată energia potențială a electronului în atomul izolat iar cu linie plină este reprezentată energia potențială selfconsistentă $U(\vec{r})$. Acesta este rezultatul presupunerii naturale că interacțiunea dintre atomi micșorează energia potențială a electronului. Însăși integrala (10.9) este negativă. În integrala de la numitorul expresiei (10.7) se neglijează acoperirea funcțiilor de undă, însă la numărător luăm în considerare în afara integralei (10.9) (scrisă pentru $n = 0$) și integrala pentru $n \neq 0$, referindu-ne la vecinii cei mai apropiați

$$\int \Psi_o^*(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U_o(\vec{R}_{no})] \Psi_o(\vec{R}_{no}) d^3r = -A_{no} \quad (10.10)$$

Aceasta este integrala de acoperire. Cu toate că $\Psi_o(\vec{R}_{no})$ este mică în apropierea nodului din origine, efectul este compensat parțial în această regiune prin valoarea mare a diferenței $U(\vec{r}) - U_o(\vec{R}_{no})$ astfel că (10.10) este apreciabilă ca valoare. Prin urmare, se poate scrie

$$E = E_o - C - \sum_{n_o} A_{no} e^{i\vec{k}\vec{a}_{no}} \quad (10.11)$$

Pentru starea s, a electronului în atomul izolat funcția de undă $\Psi_o(\vec{r})$ este sferic simetrică și integrala A_{no} depinde numai de distanța dintre nodul de origine și atomul n_o din prima sferă de coordinație, adică este aceeași pentru toți vecinii cei mai apropiați. Dacă ne referim la interacția cu vecinii cei mai apropiați atunci

$$E(\vec{k}) = E_o - C - A \sum_{n_o} e^{i\vec{k}\vec{a}_{no}} \quad (10.12)$$

În rețeaua cubică simplă, cu perioada a , fiecare atom este înconjurat de șase vecini cei mai apropiați situați față de el în punctele $\vec{a}_{no} = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$. Dacă se aleg axele x, y, z de-a lungul muchiilor cubului rezultă

$$\sum_{n_o} e^{i\vec{k}\vec{a}_{no}} = e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} = 2(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z)$$

și prin urmare

$$E(\vec{k}) = E_o - C - 2A[\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z] \quad (10.13)$$

Din această expresie rezultă că în banda permisă energia este funcție periodică de $\vec{k}$, cu perioada rețelei reciproce. În Fig. 8.10 este reprezentată dependența energiei de $\vec{k}$ pe direcția k_x pentru două benzi care nu se suprapun, provenite de la nivelele atomice E_1^0 și E_2^0 la care corespund integralele A_1 și A_2 de același semn, de exemplu negative.

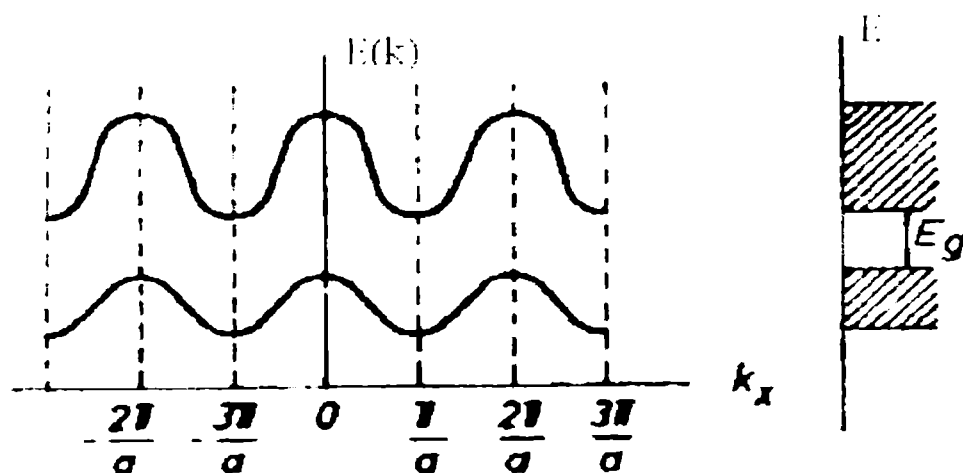


Fig. 8.10

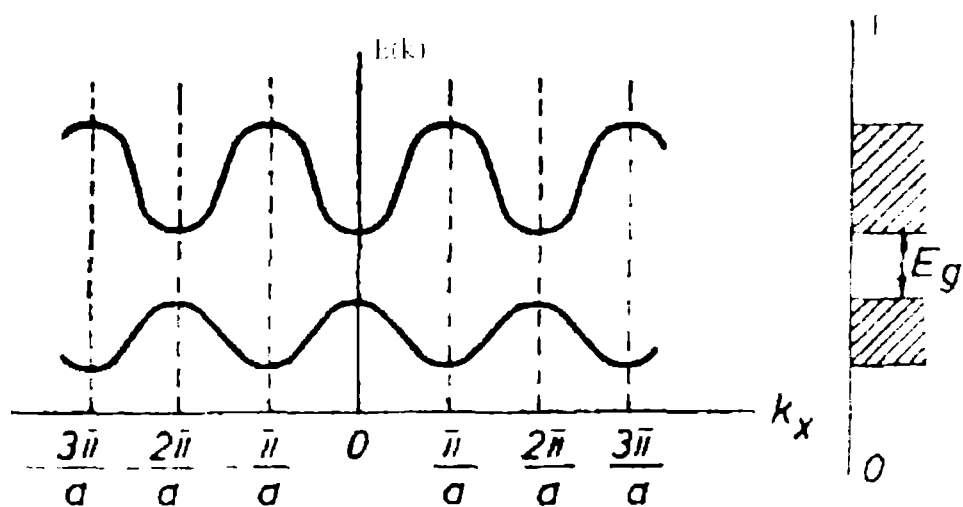


Fig. 8.11

În Fig. 8.11 se prezintă cazul când A_1 și A_2 au semne diferite, $A_1 < 0$ și $A_2 > 0$. Lărgimea benzii interzise se calculează din (10.13) pentru valorile lui $\vec{k}$ corespunzătoare maximului și minimului energiei

$$\Delta E_i = E_{\max} - E_{\min} = 12|A_i|$$

Deoarece funcțiile de undă ale nivelelor atomice exterioare sunt mai extinse în spațiu, valoarea lui A este mai mare și de aici rezultă că benzile permise sunt cu atât mai largi cu cât ele provin din nivele atomice mai exterioare. Lărgimea benzii interzise E_g între două benzi succesive oarecare este diferența dintre energia minimă în banda superioară și energia maximă în banda inferioară

$$E_g = E_{2\min} - E_{1\max}$$

Utilizând (10.13) pentru structura cubică simplă se obține

$$E_g = (E_2^0 - E_1^0) - (C_2 - C_1) - 6(|A_2| - |A_1|)$$

Din compararea figurilor 8.10 și 8.11 se observă că în cazul când A_1 și A_2 au același semn (Fig. 8.10) extremele celor două benzi care determină banda interzisă minimă sunt situate la valori diferite ale lui k . Această structură se numește structură cu benzi indirecte. Dacă A_1 și A_2 sunt de semne contrare (Fig. 8.11) banda interzisă minimă este determinată de extremele celor două benzi situate la aceeași valoare a lui k . Această structură se numește structură cu benzi directe. Din relațiile (7.4) și (10.13) rezultă că viteza medie a electronului în spațiul $\vec{k}$ este egală cu

$$\vec{v} = \frac{2Aa^2}{\hbar} (\vec{i}_o \sin ak_x + \vec{j}_o \sin ak_y + \vec{k}_o \sin ak_z) \quad (10.14)$$

adică depinde atât de mărimea cât și de direcția vectorului de undă $\vec{k}$. Se observă din relația (8.14) că la marginile inferioară și superioară ale benzii viteza este egală cu zero. La valori mici ale lui $\vec{k}$

$$\vec{v} = \frac{2Aa^2}{\hbar} (\vec{i}_o k_x + \vec{j}_o k_y + \vec{k}_o k_z) = \frac{2Aa^2}{\hbar} \vec{k}$$

Pentru $k_x = k, k_y = k_z = 0$, se obține pentru mișcarea electronului de-a lungul axei x

$$E = -2A \cos ak$$

$$v = \frac{2Aa}{\hbar} \sin ak$$

În Fig. 8.12 se reprezintă dependența de k a lui E și v date de aceste ultime expresii.

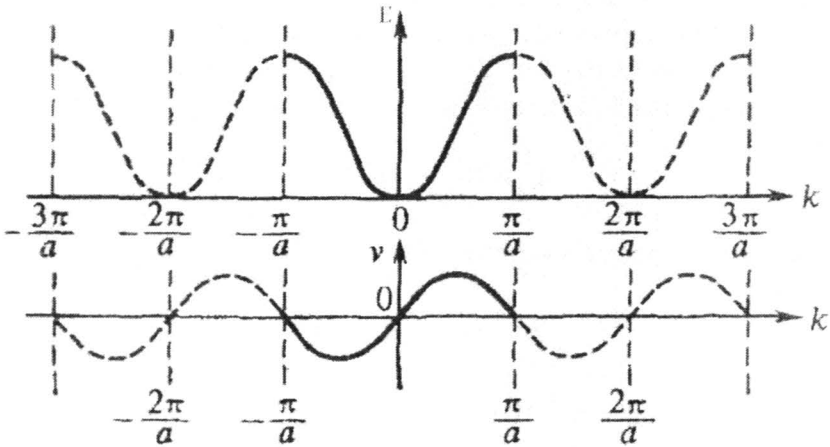


Fig. 8.12

Efectuând integrala

$$\int_{-\pi/a}^{\pi/a} v(k) dk = \frac{2Aa}{\hbar} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \sin ak dk = 0 \quad (10.15)$$

se vede că viteza medie a electronului în banda permisă este egală cu zero. Din Fig. 8.12 reiese clar că E și v sunt funcții periodice de k și că este suficient ca ele să fie studiate numai în prima zonă Brillouin

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

În rețeaua cubică cu volum centrat fiecare atom este înconjurat de 8 vecini cei mai apropiați aflați la distanța $\sqrt{3}a/2$ pe diagonala spațială a cubului. Referindu-ne la Fig. 8.6 atomul o din centrul cubului are față de atomul din

origine coordonata $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{i}_o + \vec{j}_o + \vec{k}_o)$. În mod similar pentru ceilalți 7 atomi vecini cei mai apropiați avem

$$\begin{aligned}\vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(-\vec{i}_o + \vec{j}_o + \vec{k}_o); \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(-\vec{i}_o - \vec{j}_o + \vec{k}_o); \vec{a}_4 = \frac{a}{2}(\vec{i}_o - \vec{j}_o + \vec{k}_o) \\ \vec{a}_5 &= \frac{a}{2}(\vec{i}_o + \vec{j}_o - \vec{k}_o); \vec{a}_6 = \frac{a}{2}(-\vec{i}_o + \vec{j}_o - \vec{k}_o); \vec{a}_7 = \frac{a}{2}(-\vec{i}_o - \vec{j}_o - \vec{k}_o) \\ \vec{a}_8 &= \frac{a}{2}(\vec{i}_o - \vec{j}_o - \vec{k}_o)\end{aligned}$$

Se obține

$$\begin{aligned}\sum_{n_o=1}^8 e^{i\vec{k}\vec{a}_{n_o}} &= e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y+k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x+k_y+k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x-k_y+k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y+k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y-k_z)} \\ &+ e^{i\frac{a}{2}(-k_x+k_y-k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x-k_y-k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y-k_z)}\end{aligned}$$

unde am utilizat descompunerea $\vec{k} = \vec{i}_o k_x + \vec{j}_o k_y + \vec{k}_o k_z$. Între primul și al cincelea termen dăm factor comun $\exp\left[i\frac{a}{2}(k_x + k_y)\right]$

$$e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y)} \left[e^{i\frac{a}{2}k_z} + e^{-i\frac{a}{2}k_z} \right] = 2e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y)} \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right)$$

Se efectuează operații similare între al doilea și al șaselea termen, între al treilea și al șaptelea și între al patrulea și al optulea și se obține în fiecare caz o expresie care conține $2 \cos(ak_z/2)$. Se dă acest termen factor comun și expresia dintre paranteze se transformă în mod similar. În final se obține

$$E = E_o - C - 8A \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} \quad (10.16)$$

Ultimul termen din (8.16) variază între $-8|A|$ și $8|A|$, astfel că

$$E_{\min} = E_o - C - 8A$$

$$E_{\max} = E_o - C + 8A$$

și lărgimea benzii premise este $\Delta E = 16|A|$

În rețeaua cubică cu fețe centrate numărul vecinilor cei mai apropiați este egal cu 12 și sunt situați la distanța $a/\sqrt{2}$ față de nodul luat ca origine și au coordonatele $\vec{a}_n = (a/2)(\pm 1, \pm 1, 0)$, $(a/2)(\pm 1, 0, \pm 1)$, $(a/2)(0, \pm 1, \pm 1)$. Se găsește pentru energie expresia

$$E = E_o - C - 4A \left[\cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} + \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} \right]$$

Din aceste relații rezultă că la formarea cristalului din atomii individuali energia electronului E_o din atomul izolat se deplasează cu cantitatea C datorită interacțiunii cu atomii cei mai apropiați și se despică într-o bandă de energie în interiorul căreia energia electronului este funcție periodică de vectorul de undă $\vec{k}$. Lărgimea benzii premise este proporțională cu A care este determinată de suprapunerea funcțiilor de undă atomice $\Psi_o(\mathbf{r})$ ale atomilor cei mai apropiați. Pentru electronii periferici (de valență) suprapunerea este mare și lărgimea benzii premise atinge câțiva eV, valoare comparabilă cu distanța dintre nivelele din atomul izolat ceea ce arată că, practic, metoda electronilor cuasilegați (strâns legați) nu este aplicabilă pentru electronii de valență. Pentru electronii interiori despicarea este mică și benzile de energie sunt înguste. Spectrul benzilor de energie a electronilor în cristal arată ca în Fig. 8.13: benzi premise (hașurate) separate de benzi interzise.

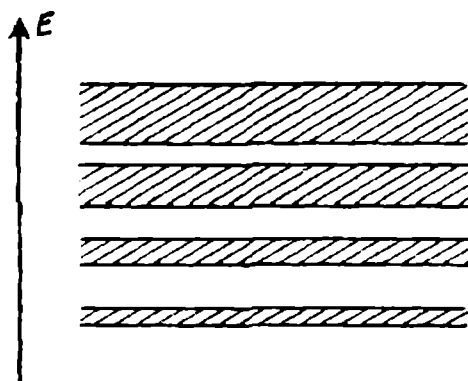


Fig. 8.13

În aproximația electronilor cuasilegați ne putem imagina că electronul poate trece de la un atom la altul prin efect tunel. Interacțiunea dintre atomi determină lărgirea nivelului din atomul izolat într-o bandă de lărgime ΔE care este legată de timpul τ pe care și-l petrece electronul lângă un atom prin relația de incertitudine $\Delta E \cdot \tau \approx \hbar$. Pentru electronii periferici $\Delta E \approx 10$ eV și timpul corespunzător este egal cu 10^{-15} sec, în timp ce pentru electronul K din sodiu, $\Delta E \approx 2 \cdot 10^{-19}$ eV astfel că un electron execută o deplasare de la un atom la altul în timp de o oră.

8.11. Aproximația legăturii tari aplicată la electronii p

Considerăm o rețea cubică simplă alcătuită din astfel de atomi în care electronul în atomul izolat ocupă o stare p. Într-un câmp sferic simetric arbitrar dat de $U(r)$ funcția de undă a electronului este dată de expresia

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

unde R_{nl} este partea radială a funcției de undă care depinde de numărul cuantic principal n și de numărul cuantic orbital $l \leq n - 1$ și $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ este funcția sferică care reprezintă componenta unghiulară a funcției de undă și depinde de l și de numărul cuantic magnetic $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$. Energia electronului depinde de n și l (într-un câmp coulombian, numai de n). Prin urmare pentru un electron p cu $l = 1$ există trei funcții de undă degenerate cu $m = 0, 1, -1$

$$\begin{aligned}\Psi_{n10} &= R_{n1}(r) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \\ \Psi_{n11} &= R_{n1}(r) \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{i\varphi} \\ \Psi_{n1,-1} &= R_{n1}(r) \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\varphi}\end{aligned}\tag{11.1}$$

Deoarece ecuația Schrödinger este liniară și omogenă orice combinație liniară a funcțiilor de undă (11.1) este de asemenea o funcție de undă a electronului în starea p. În cele ce urmează este convenabil să utilizăm următoarele combinații liniare ale funcțiilor de undă (11.1)

$$\begin{aligned}
 \Psi_x(r) &= \frac{1}{2}(\Psi_{n11} + \Psi_{n1,-1}) = R_{n1}(r) \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\varphi = xf(r) \\
 \Psi_y(r) &= \frac{1}{2i}(\Psi_{n11} - \Psi_{n1,-1}) = R_{n1}(r) \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\varphi = yf(r) \\
 \Psi_z(r) &= \frac{2}{\sqrt{2}} \Psi_{n10} = R_{n1}(r) \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta = zf(r)
 \end{aligned} \quad (11.2)$$

$f(r)$ este funcția de undă radială, care depinde de $U(r)$ și $x = r \sin\theta \cos\phi$, $y = r \sin\theta \sin\phi$, $z = r \cos\theta$ sunt coordonatele ortogonale ale electronului. Funcția de undă (10.4) a electronului s în cristal se înlocuiește acum cu funcția electronului p care este de forma

$$\Psi(r) = \sum_n e^{ik\bar{a}_n} \{\alpha\Psi_x(\bar{r} - a_n) + \beta\Psi_y(\bar{r} - \bar{a}_n) + \gamma\Psi_z(\bar{r} - \bar{a}_n)\} \quad (11.3)$$

unde α, β, γ trebuie determinate din teoria generală a perturbațiilor pentru stările degenerate. Se poate demonstra că în rețeaua cubică simplă stările Ψ_x, Ψ_y, Ψ_z nu se pot combina între ele, adică nu pot exista decât următoarele trei valori ale funcției de undă (11.3): (1) pentru $\alpha \neq 0, \beta = 0, \gamma = 0$; (2) $\beta \neq 0, \alpha = \gamma = 0$; (3) $\gamma \neq 0, \alpha = \beta = 0$ cărora le corespund următoarele valori proprii ale energiei

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_o - C + 2A \cos ak_x - 2B(\cos ak_y + \cos ak_z) \\
 E_2 &= E_o - C + 2A \cos ak_y - 2B(\cos ak_x + \cos ak_z) \\
 E_3 &= E_o - C + 2A \cos ak_z - 2B(\cos ak_x + \cos ak_y)
 \end{aligned} \quad (11.4)$$

E_o este energia electronului p în atomul izolat,

$$C = - \int \Psi_x^2(\bar{r}) [U_o(\bar{r}) - U(\bar{r})] d^3r \quad (11.5)$$

și

$$\int \Psi_x(\bar{r}) \Psi_x(\bar{r} - \bar{a}_{no}) [U_o(\bar{r}) - U(\bar{r} - \bar{a}_{no})] d^3r = \begin{cases} A \\ -B \end{cases} \quad (11.6)$$

unde integrala este egală cu A atunci când atomul n_0 , cel mai apropiat, este situat pe axa x și este egală cu $-B$ atunci când atomul cel mai apropiat n_0 se află pe axa y sau pe axa z . Datorită simetriei cubice înlocuirea lui Ψ_x cu Ψ_y sau Ψ_z nu schimbă valorile integralelor (11.5) și (11.6). Întrucât valorile lui A și B nu sunt unic determinate considerăm următoarele două cazuri: (a) $A > 0, B > 0$; (b) $A > 0, B < 0$. În toate cele trei stări măsurăm energia de la $E_0 - C$ astfel că se poate lua $E_0 - C = 0$.

(a) $A > 0, B > 0$

Pentru toate cele trei stări de energie ale electronului, (11.4), minimul energiei este egal cu

$$E_{1m} = E_{2m} = E_{3m} = -2A - 4B \quad (11.7a)$$

În fiecare din cele trei stări două minime echivalente sunt localizate în centrele celor două fețe opuse, care au forma de pătrat, ale zonei Brillouin. De asemenea, maximul energiei celor trei stări este același și egal cu

$$E_{1M} = E_{2M} = E_{3M} = 2A + 4B \quad (11.7b)$$

Astfel că lărgimea celor trei benzi de energie, care se suprapun, este

$$E_{Mm} = E_{1M} - E_{1m} = 4A + 8B \quad (11.7c)$$

Maximele energiei pentru fiecare din cele trei stări sunt localizate în punctele din mijloacele muchiilor cubului perpendiculare pe fețele pe care se află minimele corespunzătoare. Prin urmare, în zona Brillouin există totdeauna 6 minime și 12 maxime. Dezvoltând în serie energia E_1 (11.4) în jurul minimului $k_x = \pi/a, k_y = k_z = 0$ în funcție de valorile mici $k'_x = \pi/a - k_x, k_y, k_z$ se obține

$$\begin{aligned} E_1 &= 2A \cos(\pi - ak'_x) - 2B(\cos ak_y + \cos ak_z) = -2A \cos ak'_x - 2B(\cos ak_y + \cos ak_z) \\ &= -2A \left[1 - \frac{(ak'_x)^2}{2} \right] - 2B \left[\left(1 - \frac{(ak_y)^2}{2} \right) + \left(1 - \frac{(ak_z)^2}{2} \right) \right] = E_{1m} + Aa^2 k_x'^2 + Ba^2 (k_y^2 + k_z^2) \end{aligned} \quad (11.8)$$

Se observă că în apropierea minimului suprafețele de energie constantă sunt elipsoizi de revoluție cu axa de rotație în direcția x . Componentele tensorului masei efective sunt

$$m_{xx}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_1}{\partial k_x'^2} \right)_{\min} = \frac{2Aa^2}{\hbar^2} \equiv \frac{1}{m_1} \quad (11.9)$$

$$m_{yy}^{-1} = m_{zz}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_1}{\partial k_y^2} \right)_{\min} = \frac{2Ba^2}{\hbar^2}$$

Din (11.8) și (11.9) rezultă că

$$E_1 - E_{1m} = \frac{\hbar^2 k_x'^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)}{2m_2} \quad (11.10)$$

Dezvoltări în serie similare se fac în jurul celorlalte 5 minime. Deși un elipsoid nu posedă simetrie cubică setul celor șase elipsoizi posedă o astfel de simetrie. De asemenea, se poate face dezvoltarea în serie a energiei electronului în jurul fiecărui maxim. Să considerăm acum energia electronului (11.4) pentru $E_0 - C = 0$ în planul $k_z = 0$

$$\begin{aligned} E_1 &= 2A \cos ak_x - 2B \cos ak_y - 2B \\ E_2 &= 2A \cos ak_y - 2B \cos ak_x - 2B \\ E_3 &= -2B(\cos ak_x + \cos ak_y) + 2A \end{aligned} \quad (11.11)$$

Liniile de energie constantă date de aceste relații sunt reprezentate în Fig. 8.14 unde cu m sunt marcate minimele iar cu M sunt marcate maximele energiei.

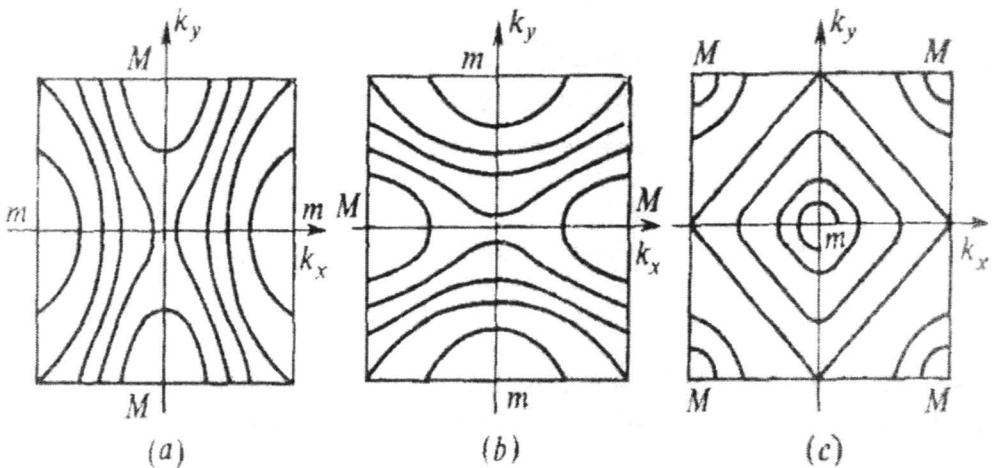


Fig. 8.14

În Fig. 8.14 a și b punctele de șa ale suprafeței energiei $E(k_x, k_y)$ se află în centrul benzii ($k_x = k_y = 0$). În Fig. 8.15 este reprezentată dependența energiei $E_1(k_x, k_y)$ de-a lungul axelor k_x și k_y .

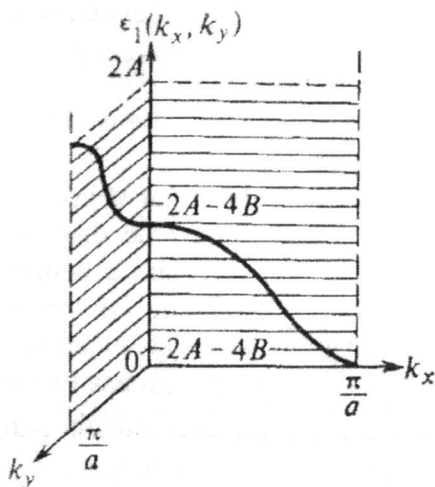


Fig. 8.15

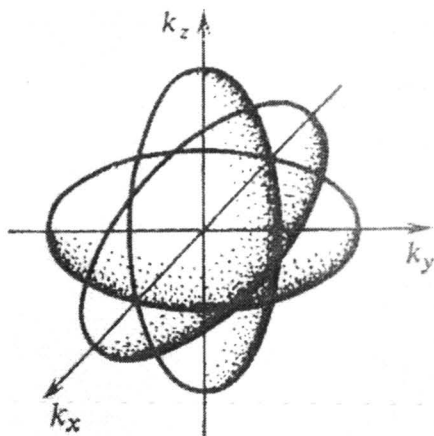


Fig. 8.16

(b) $A > 0, B < 0$

Substituind în (11.4) pe B cu $-B$ și luând $E_0 - C = 0$ se obține

$$\begin{aligned} E_1 &= 2A \cos ak_x + 2B(\cos ak_y + \cos ak_z) \\ E_2 &= 2A \cos ak_y + 2B(\cos ak_x + \cos ak_z) \\ E_3 &= 2A \cos ak_z + 2B(\cos ak_x + \cos ak_y) \end{aligned} \quad (11.12)$$

Rezultă că punctele corespunzătoare minimelor energiei (11.7a) în toate cele trei stări sunt $\pm k_x = \pm k_y = \pm k_z = \pi/a$, adică în vârfurile cubului zonei Brillouin. Maximele energiei pentru cele trei stări se află în centrul zonei, la $k_x = k_y = k_z = 0$. Prin urmare lărgimea benzii de energie este aceeași ca în cazul precedent (11.7c). Dezvoltând energiile (11.12) în serie în jurul maximumului comun după k_x, k_y, k_z se obține

$$\begin{aligned}
 E_1 &= (2A + 4B) - Aa^2k_x^2 - Ba^2(k_y^2 + k_z^2) \\
 E_2 &= (2A + 4B) - Aa^2k_y^2 - Ba^2(k_x^2 + k_z^2) \\
 E_3 &= (2A + 4B) - Aa^2k_z^2 - Ba^2(k_x^2 + k_y^2)
 \end{aligned}
 \tag{11.13}$$

Rezultă că suprafețele de energie constantă sunt elipsoizi identici cu axele de rotație orientate de-a lungul axelor x, y, z așa cum se reprezintă în Fig. 8.16.

8.12. Electroni și goluri

La noțiune de gol se poate ajunge cu ajutorul noțiunii de tensor al inversului masei efective care are valoare pozitivă sau negativă în funcție de dispunerea stării electronice la marginea inferioară sau la marginea superioară a benzii de energie. De asemenea, la noțiunea de gol se poate ajunge și pe cale electrodinamică, analizând fenomenul transportului de sarcină electrică în interiorul benzii de valență aproape pline. Ne vom referi inițial la masa efectivă, $1/m_{ij} = (1/\hbar^2) (\partial^2 E / \partial k_i \partial k_j)$, dată de relația (7.9), pe care o vom calcula pentru rețeaua cubică simplă utilizând expresia energiei (10.13) obținută în aproximația electronilor cuasilegați. Pentru k mic, adică pentru $ak_x \ll 1$, $ak_y \ll 1$, $ak_z \ll 1$ dezvoltăm în serie funcțiile cosinus și obținem

$$\begin{aligned}
 E &= -2A \left[\left(1 - \frac{(ak_x)^2}{2} \right) + \left(1 - \frac{(ak_y)^2}{2} \right) + \left(1 - \frac{(ak_z)^2}{2} \right) \right] = -6A + Aa^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \\
 &-6A + Aa^2k^2
 \end{aligned}
 \tag{12.1}$$

Am considerat $E_0 - C = 0$. Prin urmare, pentru valori mici ale lui k energia electronului este independentă de direcția lui $\vec{k}$ și este proporțională cu k^2 . Așa cum reiese din definiția (10.10) considerăm $A > 0$. În această situație la $k = 0$ expresia (12.1) prezintă un minim al benzii de energie (curba de sus din Fig. 8.11) în funcție de k și masa efectivă, care este în acest caz o mărime scalară, în apropierea minimului este dată de expresia

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_0} = \frac{\hbar^2}{2Aa^2}
 \tag{12.2}$$

și este pozitivă. La marginea superioară a benzii notăm

$$\frac{\pi}{a} - k_x = k'_x; \quad \frac{\pi}{a} - k_y = k'_y; \quad \frac{\pi}{a} - k_z = k'_z$$

și deoarece $ak'_x \ll 1$, $ak'_y \ll 1$, $ak'_z \ll 1$ se obține

$$E = -2A[\cos(\pi - ak'_x) + \cos(\pi - ak'_y) + \cos(\pi - ak'_z)] = \\ 2A[\cos ak'_x + \cos ak'_y + \cos ak'_z] = 6A - Aa^2(k'^2_x + k'^2_y + k'^2_z) = 6A - Aa^2k'^2$$

Masa efectivă la marginea superioară a benzii este

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k'^2}\right)_0} = -\frac{\hbar^2}{2Aa^2} \quad (12.3)$$

și deci are semn negativ. Considerăm masa efectivă pentru banda de energie din Fig. 8.17a unde energia are minim la $k = 0$, adică pentru $A > 0$. Urmărind dependența de vectorul de undă $\vec{k}$ a masei efective (Fig. 8.17b) observăm că la k mic masa efectivă este pozitivă și crește cu k până la infinit în punctual de inflexiune a curbei $E = f(k)$ (Fig. 8.17a) unde suferă o discontinuitate, sărind la minus infinit după care scade în valoare absolută până la valoarea neativă $-\hbar^2/2Aa^2$. Cu alte cuvinte, masa efectivă este pozitivă în centrul zonei Brillouin, adică la marginea inferioară a benzii de energie coresounzătoare și negativă la extremitățile zonei Brillouin, adică la marginea superioară a benzii de energie. În prezența unui camp electric extern $\vec{E}_c$ viteza electronului $\vec{v} = (1/\hbar)\nabla_{\vec{k}} E$ se modifică conform variației lui $\vec{k}$, așa cum se reprezintă în Fig. 8.17c. Din centrul zonei Brillouin până în punctul de inflexiune a energiei viteza crește și apoi scade cu creșterea lui $\vec{k}$, ceea ce arată că dincolo de punctul de inflexiune electronul este decelerat de către câmpul electric. Ecuația de mișcare a electronului în bandă este

$$a_x = \dot{v}_x = \frac{F_x}{m^*} = -\frac{qE_c}{m^*}$$

unde a_x este accelerația în direcția k_x . Având în vedere variația masei efective reprezentată în Fig. 8.17b rezultă că de la $k_x = 0$ până la punctul de inflexiune a curbei $E(k_x)$ unde viteza este maximă electronul în cristal este accelerat ca o particulă liberă cu sarcina $-q$. Pe porțiunea următoare a curbei electronul este

frânat de aceeași forță până la anularea vitezei la $k_x = \pi/a$. Pe această porțiune $m^* < 0$ și ecuația de mișcare a electronului poate fi scrisă

$$a_x = \frac{-qE_c}{-|m^*|} = \frac{qE_c}{|m^*|}$$

de unde rezultă că mișcarea electronului este decelerată. Această mișcare este echivalentă cu mișcarea unei particule de sarcină $+q$ și masă efectivă m^* mai mare ca zero. Această particulă se numește gol. Golul poate fi definit ca o stare liberă $E(k)$, neocupată de electron. Dacă notăm masa efectivă a golului cu $m_p^* = -m^*$, scriem

$$\frac{1}{m_p^*} = -\frac{1}{m^*} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (11.3)$$

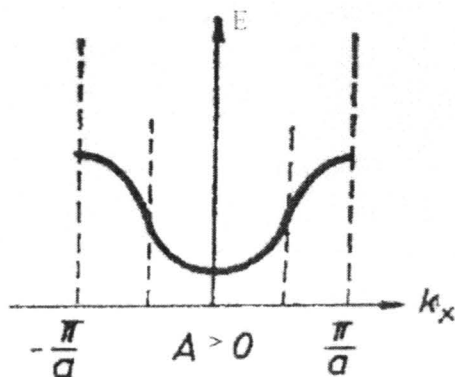


Fig. 8.17a

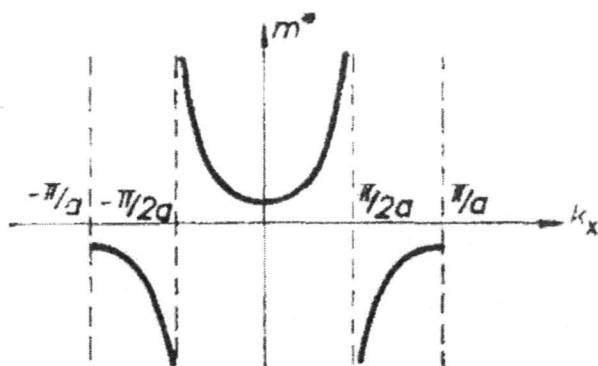


Fig. 8.17b

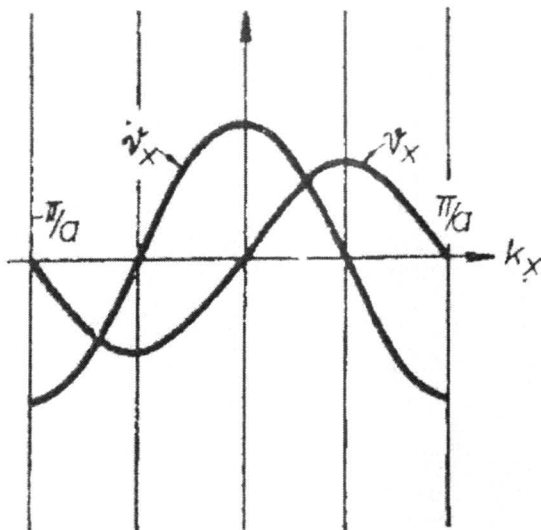


Fig. 8.17c

Din această relație rezultă că deoarece $m^* > 0$ pentru goluri $E_p(\vec{k}) = -E(\vec{k})$, adică dependența energiei de vectorul de undă este dată de aceeași lege ca pentru electroni, numai că sensul în care se măsoară energia golurilor este invers sensului de măsurare a energiei pentru electroni. Din această cauză derivata a doua a energiei în raport cu $\vec{k}$ și-a schimbat semnul, adică acolo unde pentru electron există un maxim al energiei ($m^* < 0$) pentru gol există un minim al energiei ($m_p^* > 0$). Relația (6.10) poate fi scrisă

$$-E_n(\vec{k}) = -E_n(\vec{k}_0) + \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_{ip}^*}$$

unde $m_{ip}^* = -m_i^*$. Ne-am referit la cazul când electronii din bandă provin de la electronii de valență de tip s ai atomului izolat. Dacă ne referim la cazul când electronii de valență sunt de tip p și energia benzii prezintă maxim în jurul lui $\vec{k} = 0$, ec. (11.13) luând în aceste ecuații $k_y = k_z = 0$, rezultă

$$\begin{aligned} E_1 &= E_M - Aa^2 k_x^2 \\ E_2 &= E_3 = E_M - Ba^2 k_x^2 \end{aligned} \quad (12.4)$$

Aceste curbe sunt reprezentate în Fig. 8.18 pentru $A < B$. Curba 2 corespunde stării dublu degenerate ($E_2 = E_3$). La $\vec{k} = 0$ toate cele trei stări sunt degenerate.

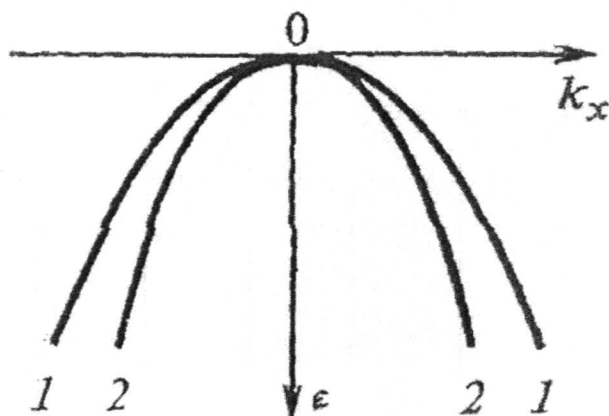


Fig. 8.18

Masa efectivă a electronilor este negativă și se comportă ca goluri pentru banda aproape plină

$$m_{p1} = -m_{xx1} = \frac{\hbar^2}{2Aa^2}; \quad m_{p2} = -m_{xx2} = \frac{\hbar^2}{2Ba^2}$$

deoarece $A < B$ rezultă $m_{p1} > m_{p2}$. Golurile cu masă efectivă mai mică se numesc goluri ușoare iar golurile cu masă efectivă mai mare se numesc goluri grele. Datorită cuplajului spin-orbită starea dublu degenerată se deplasează în jos și se ridică degenerarea care există la $\vec{k} = 0$ pentru toate cele trei stări. De fapt dacă luăm în considerare și spinul în absența cuplajului spin-orbită starea din centrul zonei Brillouin ($\vec{k} = 0$) este de 6 ori degenerată. Menționăm că în direcția k_y (pentru $k_x = k_z = 0$) în relațiile 12.4 se schimbă locul lui E_1 cu E_2 iar în direcția k_z se schimbă locul lui E_1 cu E_3 .

La noțiunea de gol se poate ajunge și pe baza unor considerații asupra curentului electric. Densitatea de curent electric dat de un electron cu sarcina $-q$, aflat în starea $\vec{k}$ este dată de expresia

$$\vec{j}_k = -\frac{1}{V} q \vec{v}(\vec{k}) = -\frac{1}{V} \frac{q\hbar}{mi} \int \Psi_k^* \nabla \Psi_k d^3r = -\frac{1}{V} \frac{\hbar q}{2mi} \int (\Psi_k^* \nabla \Psi_k - \Psi_k \nabla \Psi_k^*) d^3r$$

Ultima integrală se obține deoarece $\vec{j}_k + \vec{j}_k^* = 2\vec{j}_k$ unde $\vec{j}_k$ este real. Am văzut că într-un cristal de orice simetrie $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$, adică energia este funcție pară de vectorul de undă și din expresia vitezei medii (7.4) rezultă că $\vec{v}(\vec{k}) = -\vec{v}(-\vec{k})$. Pe baza acestei ultime egalități se poate demonstra relația

$$\sum_{\vec{k}} \vec{v}(\vec{k}) = 0$$

unde sumarea se face pe toate valorile lui $\vec{k}$ dintr-o zonă Brillouin (adică după valorile pozitive și negative ale lui $\vec{k}$). Densitatea de curent electric în banda de valență, complet ocupată cu electroni, este

$$\vec{j} = \frac{1}{V} 2 \sum_{\vec{k}} \vec{j}_{\vec{k}} = -\frac{1}{V} 2q \sum_{\vec{k}} \vec{v}(\vec{k}) = 0 \quad (12.5)$$

Factoul 2 apare deoarece pe o stare $\vec{k}$ se pot găsi conform principiului lui Pauli doi electroni cu spinul opus. Absența curentului se explică prin absența stărilor de energie libere pe care să treacă electronii sub acțiunea câmpului electric. Dacă o stare $\vec{k}_i$ este neocupată atunci

$$\vec{j} = \frac{2}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}_i} (-q) \vec{v}(\vec{k}) = \frac{2}{V} \sum_{\vec{k}} (-q) \vec{v}(\vec{k}) - \frac{1}{V} (-q) \vec{v}(\vec{k}_i) = \frac{1}{V} (+q) \vec{v}(\vec{k}_i) \quad (12.6)$$

$\vec{j}$ este diferit de zero deoarece starea liberă $\vec{k}_i$ poate fi ocupată de un electron, starea rămasă liberă este ocupată de altul, ș.a.m.d. Rezultă că curentul generat de mișcarea tuturor electronilor din bandă este echivalent curentului corespunzător mișcării sarcinii (+ q) aflată în starea $\vec{k}_i$, adică a locului liber (fără electron) din bandă, care se numește gol. Deoarece golul se mișcă sub acțiunea câmpului în sens contrar electronului, rezultă că energia golului crește în sens contrar energiei electronului, energia lui minimă fiind la marginea superioară a benzii, așa cum am arătat la începutul acestui paragraf. Mai multe locuri libere, fără electroni, în banda de valență înseamnă mai multe goluri în această bandă; electronii pot părăsi banda de valență datorită unui excitant extern sau agitației

termice. Un electron liber în spațiu reprezintă o realitate fizică pe când un gol izolat în spațiul liber nu are semnificație fizică. Golul este o realitate fizică numai în cristal, reflectând un anumit mod de comportare a electronilor de valență. Aceasta este semnificația de cuasiparticulă a golului. În cristal și electronul se comportă ca o cuasiparticulă deoarece are masa efectivă diferită de cea a electronului liber. Caracteristicile golurilor sunt definite prin caracteristicile electronilor din banda de valență. Prin urmare, în corpul solid pot exista două tipuri de purtători de sarcină electrică: electronii, care au sarcini negative și golurile, care au sarcini pozitive. Conceptul de electroni și de goluri se aplică numai atunci când asupra cristalului acționează din exterior un câmp electromagnetic. În câmpul gravitațional sau sub acțiunea forțelor de inerție nu există conceptul de gol.

8.13. Metale, semiconductori, izolatori

După gradul de ocupare cu electroni a benzilor de energie corpurile solide se împart în: metale, izolatori, semiconductori. În metale există benzi de energie permise ocupate complet cu electroni urmate de o bandă ocupată parțial. În izolatori și semiconductori există benzi permise complet ocupate cu electroni urmate de una complet neocupată la zero Kelvin. Deosebirea dintre semiconductori și izolatori este convențională. Semiconductorii sunt materialele în care lărgimea benzii interzise care separă banda cea mai de sus dintre benzile ocupate (numită bandă de valență) de banda cea mai de jos dintre benzile libere (nimbă bandă de conducție) este mai mică decât 2–3 eV. Izolatorii (sau dielectricii) sunt materialele care au lărgimea benzii interzise mai mare decât 2–3 eV. În Fig. 8.19 a se prezintă schema energetică a unui metal, în Fig. 8.19b se prezintă schema energetică a unui semiconductor iar în Fig. 8.19c se prezintă schema energetică a unui izolator. Pentru concretizare prezentăm câteva exemple.

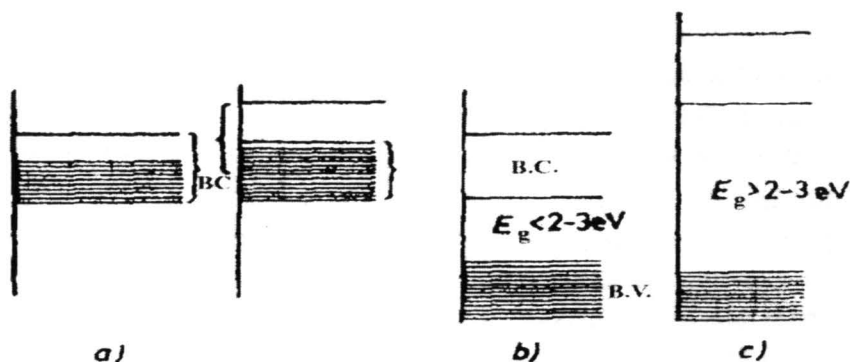


Fig. 8.19

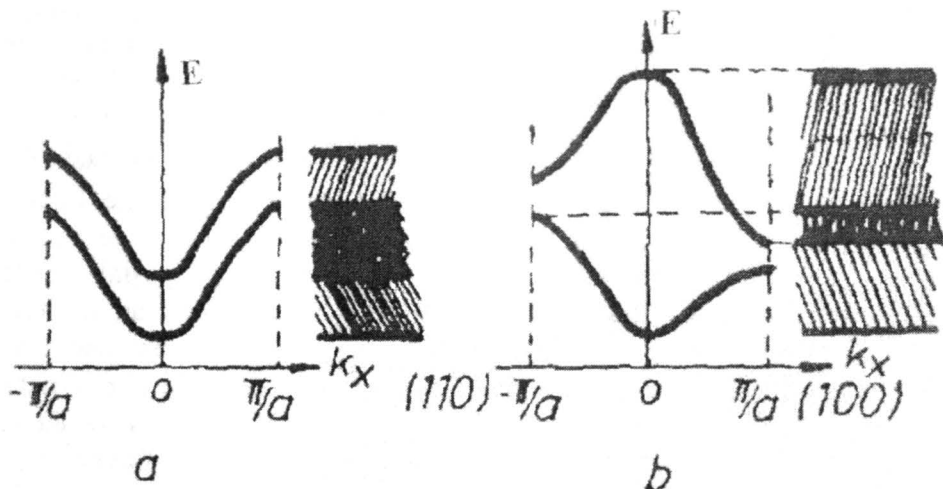


Fig. 8.20

Metalele alcaline (Li, Na, K, Cs, Rb) au un singur electron de valență, care se află în starea ns ; ca fel metalele nobile (Cu, Ag, Au). Cealalți electroni ocupă pături (sau subpături) complete. Să considerăm elementul Na care are 11 electroni dispuși astfel $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Observăm că primele trei pături, $1s$, $2s$, $2p$, sunt complet ocupate cu electroni iar în subpătura $3s$ există un singur electron. La formarea cristalului nivelele atomilor se despică în benzi așa cum se reprezintă în Fig. 8.13. Benzile care provin de la nivelele $1s$, $2s$, $2p$ sunt complet ocupate deoarece în ele se află $2N$, $2N$ și, respectiv, $6N$ electroni pentru cele $2N$, $2N$ și, respectiv, $6N$ stări existente. În banda $3s$ se găsesc numai N electroni pentru cele $2N$ stări posibile, astfel că această bandă este ocupată numai pe jumătate, jumătate fiind liberă. N este numărul total de atomi din cristal. Sub acțiunea câmpului electric electronii au suficiente stări la dispoziție ca să-și crească energia și prin urmare să transporte curentul electric. Natriul este un conductor; el este un metal. În unele cazuri are loc suprapunerea unor benzi care provin de la nivele diferite. Acesta este cazul elementelor alcalino-pământoase (Be, Mg, Ca, Sr) și a unor elemente pentavalente (Sb, Bi). Să luăm ca exemplu beriliu, care are structura electronică $1s^2 2s^2$. Dacă s-ar păstra la benzi ocuparea nivelelor din atom ar exista două benzi premise, $1s$ și $2s$, complet ocupate cu electroni, urmate de banda $2p$ complet liberă și cristalul ar fi izolator. Experimental se observă că Be este un metal ceea ce se explică prin faptul că la formarea cristalului banda $2p$ se suprapune parțial peste banda $2s$ luând astfel naștere o bandă de stări hibridă, incomplet ocupată, tipică metalelor. După cum am văzut în paragraful anterior, în partea superioară a benzii de energie purtătorii de sarcină sunt golurile, astfel că în cazurile în care există o suprapunere de benzi este posibilă o conducție mixtă,

determinată atât de electroni cât și de goluri. Metalele cu conducție mixtă, cum este cazul metalelor elementelor pentavalente amintite mai sus se numesc semimetale. Conductivitatea electrică a semimetalelor este cu 2–3 ordine de mărime mai mică decât cea a metalelor. Suprapunerea benzilor de energie este reprezentată în Fig. 8.20. În Fig. 8.20a suprapunerea are loc după aceeași direcție în spațiul $\vec{k}$ iar în Fig. 8.20b suprapunerea are loc după direcții diferite. În ambele cazuri banda de energie 2, complet liberă se suprapune peste banda de energie 1, complet ocupată. Ca rezultat banda de energie 2 devine o bandă parțial ocupată și corpul se comportă ca un metal. Elementele din grupa a treia au numai trei electroni de valență dintre care numai unul se află în starea np, astfel că la formarea cristalului banda np va fi ocupată numai în proporție de 1/6. Cristalele acestor elemente (In, Ga) sunt metale. Elementul grupei a patra, care au patru electroni de valență ns^2np^2 ar trebui să fie metale deoarece banda provenind de la nivelul np^2 ar trebui să fie ocupată în proporție de 1/3. În realitate siliciul, germaniu și α -Sn sunt semiconductori iar diamantul este un izolator. Să luăm ca exemplu C (diamantul) care are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^2$. Pe măsura apropierii a N atomi are loc mai întâi desplicarea nivelelor (formarea benzilor) cu păstrarea ocupării din atom), apoi suprapunerea benzilor 2s și 2p și la distanță corespunzătoare constantei rețelei are loc desplicarea acestei benzi comune în două subbenzi hibride (amestec de stări s și p), cea inferioară complet ocupată, numită bandă de valență, și cea superioară complet liberă, numită bandă de conducție (Fig. 8.21). Fiecare din aceste două benzi conțin câte 4N stări, banda de valență conține cei 4N electroni iar banda de conducție nici un electron. În concluzie la metale trebuie să se presupună că în ultima bandă care conține electroni, numărul electronilor este mai mic decât numărul stărilor. Această situație se poate datora la două cauze: fie inițial numărul stărilor nu este egal cu numărul electronilor de valență, fie suprapunerea benzilor care determină un surplus de atări față de numărul electronilor de valență. Pentru obținerea unui nemetal are loc o astfel de combinare a benzilor încât numărul de stări și numărul de electroni din ele să fie egale. În cazul materialelor compuse din mai multe elemente cele două benzi, banda de conducție și banda de valență, pot să conțină stări de la elemente diferite sau să conțină stări hibride. De exemplu în izolatorul NaCl banda de valență, complet ocupată provine de la nivelul $3p^6$ al ionului Cl^- , iar banda de conducție (complet liberă) de la nivelul 3s al ionului Na^+ . În cazul compușilor $A^{III}B^V$, în cristalul cu legătură tetraedrică, banda de valență conține stări hibride sp^3 complet ocupate (la 0K) iar banda de conducție provine din stări superioare libere. În compușii $A^{II}B^{VI}$ banda de conducție ia naștere din nivelele s ale elementului A^{II} iar banda de valență ia naștere din din nivelele p ale elementului B^{VI} care sunt ocupate complet de cei șase electroni ai atomilor A^{II} și B^{VI} . Lărgimea unei benzi permise este de ordinul a câțiva eV astfel că distanța dintre două subnivele din bandă este de ordinul $(1/N) \text{ eV} \approx 10^{-23} \text{ eV}$, de unde

rezultă că subnivelele sunt distribuite în bandă practic continuu. Mecanismul de conducție electrică constă în creșterea energiei

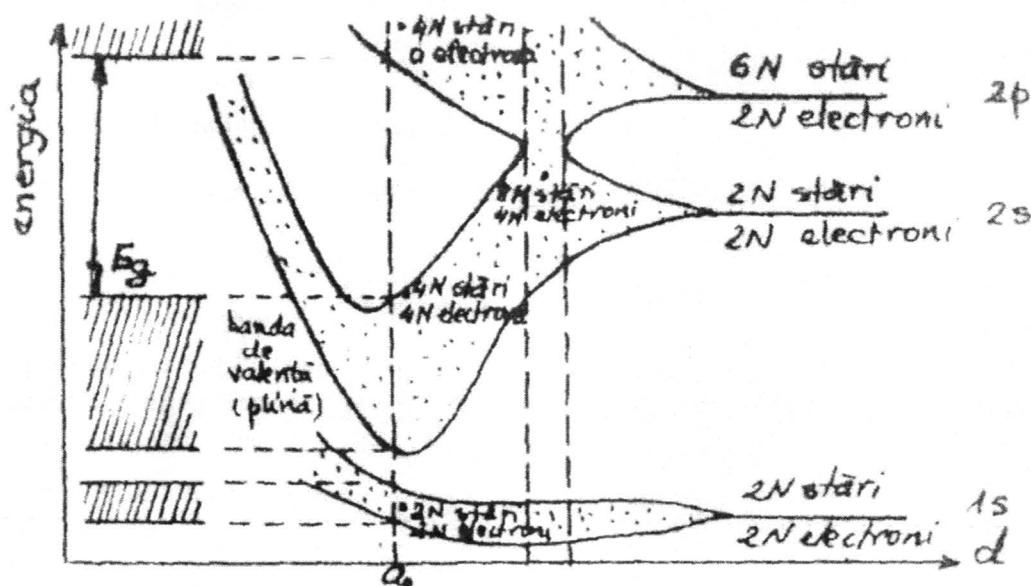


Fig. 8.21

electronilor sub acțiunea câmpului electric și trecerea lor pe nivele superioare din bandă. La valori uzuale ale câmpului electric energia pe care o acumulează electronii în câmp este mică față de energia termică și decât lărgimea benzii interzise (care este de ordinul a $0,1 - 10$ eV). Stările dintr-o bandă plină fiind complet ocupate, electronii dintr-o asemenea bandă nu pot fi accelerați de către câmpul electric și de aceea izolatorii și semiconductorii puri nu sunt buni conductori de electricitate la temperaturi joase. La temperaturi înalte, electronii din banda de valență a unui semiconductor pot fi excitați termic în banda de conducție unde există nivele libere pe care ei pot trece sub acțiunea câmpului electric și să aibă o mișcare dirijată. Semiconductorul devine bun conductor de electricitate. În plus banda de valență a devenit incomplet ocupată, stările rămase libere, golurile, participând și ele la conducție. Deci în semiconductori la procesul de conducție pariticipă ambele tipuri de purtători de sarcină: electronii și golurile. În banda de conducție a metalelor, ca și în banda de conducție a semiconductorilor există suficiente stări de energie libere care să permită accelerarea electronilor sub acțiunea câmpului electric. Însă în banda de conducție a metalelor concentrația electronilor este egală practic cu concentrația atomilor din material în timp ce în semiconductori concentrația electronilor (și a golurilor) depind de temperatură

(sau alt agent excitant, cum ar fi lumina). Conductivitatea semiconductorilor este cu multe ordine de mărime mai mică decât conductivitatea metalelor.

8.14. Densitatea de stări de energie. Singularități van Hove

Pentru a găsi densitatea de stări de energie este necesar să cunoaștem numărul valorilor posibile ale lui $\vec{k}$ în zona Brillouin care sunt date de expresiile (obținute din condițiile de ciclicitate)

$$k_1 = \frac{2\pi}{L_1} g_1; \quad k_2 = \frac{2\pi}{L_2} g_2; \quad k_3 = \frac{2\pi}{L_3} g_3 \quad (13.1)$$

unde g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi și L_1, L_2, L_3 sunt dimensiunile cristalului pe direcțiile axelor cristalografice. Când g_i variază cu o unitate variația lui k_i este $\Delta k_i = 2\pi/L_i$. Ca urmare, volumul corespunzător unei stări în spațiul $\vec{k}$ este $\Delta \vec{k} = \Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3 = (2\pi^3/V)$ unde $V = L_1 L_2 L_3$ este volumul cristalului. Numărul de stări cuprins în volumul dintre două suprafețe izoenergetice E și $E + dE$ este egal cu acest volum $d\tau_k = dk_1 dk_2 dk_3$ împărțit la volumul unei stări

$$g(E)dE = \frac{2d\tau_k}{\Delta \vec{k}}$$

de unde

$$g(E) = \frac{2}{\Delta \vec{k}} \frac{d\tau_k}{dE} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \int dk_1 dk_2 dk_3 \quad (13.2)$$

unde factorul 2 provine de la sumarea după stările de spin. Din condițiile de ciclicitate rezultă existența unui șir de valori (13.1) discrete pentru componentele vectorului de undă. Însă, datorită numărului mare de elctroni se poate considera o variație continuă (cvasicontinuă) a vectorului de undă $\vec{k}$ astfel că sumarea după stările $\vec{k}$ se poate substitui cu o integrală în spațiul $\vec{k}$. Integrala de volum (13.2) se poate exprima printr-o integrală de suprafață. În acest scop scriem elementul de volum din spațiul vectorului de undă $d\tau_k = dS |d\vec{k}_\perp|$ unde dS este un element de suprafață $E(\vec{k}) = \text{constant}$, iar $|d\vec{k}_\perp|$ este distanța normală dintre cele două suprafețe izoenergetice (Fig. 8.22).

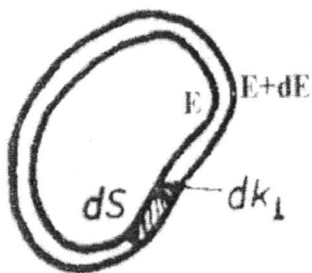


Fig. 8.22

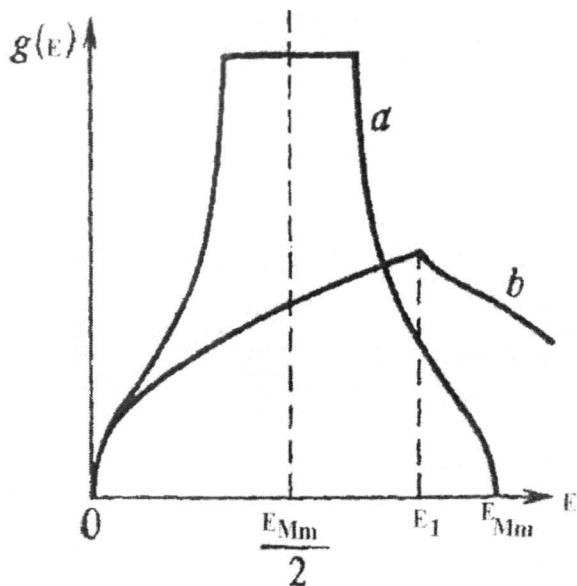


Fig. 8.23

Se poate scrie

$$dE = \left| \frac{dE}{d\vec{k}} \right| |d\vec{k}_\perp| = |\nabla_{\vec{k}} E| |d\vec{k}_\perp|$$

și prin urmare

$$d\tau_{\vec{k}} = \frac{dS dE}{|\nabla_{\vec{k}} E|}$$

iar

$$\tau_{\vec{k}} = \int dk_1 dk_2 dk_3 = \iiint \frac{dS dE}{|\nabla_{\vec{k}} E|}$$

Pentru densitatea de stări de energie pe unitatea de volum se obține expresia

$$g(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \iiint \frac{dS dE}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{2}{(2\pi)^3} \iint \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E|} \quad (13.3)$$

unde ultima integrală se efectuează pe suprafața de energie constantă $E(\vec{k}) = \text{constant}$. Pentru o rețea cubică simplă, în aproximația electronilor cuasilegați energia este dată de relația (10.13) astfel că

$$g(E) = \frac{1}{4\pi^3} \iint \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{1}{8\pi^3 A a} \iint \frac{dS}{\sqrt{\sin^2 a k_x + \sin^2 a k_y + \sin^2 a k_z}} \quad (13.4)$$

unde integrala se efectuează pe suprafața

$$E = -2A(\cos a k_x + \cos a k_y + \cos a k_z) = \text{constant}$$

Folosind această relație integrala (13.4) se reduce la o integrală unidimensională și se calculează cu aproximație. Rezultatul uni asemenea calcul este reprezentat în Fig. 8.23, curba a. Se observă că această curbă este simetrică în raport cu $E_{\text{mm}}/2$. În cazul particular al suprafețelor de energie constantă sferice, masa efectivă este izotropă. Pentru electronii din banda de conducție a unui semiconductor se scrie

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (13.5)$$

unde m_n este masa efectivă a electronului iar E_c este marginea inferioară a benzii de conducție din semiconductor, $E_c = E_o - C$ din relația (10.13).

Se obține

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{k}} E &= \frac{\hbar^2 \vec{k}}{m_n}; \quad dS = |\vec{k}^2| d\Omega = k^2 d\Omega \\ g(E) &= \frac{2m_n k}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int_0^{4\pi} d\Omega = \frac{m_n k}{\pi^2 \hbar^2}; \quad k = \frac{(2m_n)^{1/2}}{\hbar} (E - E_c)^{1/2} \\ g(E) &= \frac{(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_c)^{1/2} \end{aligned} \quad (13.6)$$

Această dependență, pentru suprafețe de energie sferice, este reprezentată în Fig. 8.23, curba b. La E_i are loc o reducere a densității de stări datorită intersecției suprafeței de energie sferică cu fețele zonei Brillouin, cubice. Densitatea de stări într-un metal este dată de expresia

$$g(E) = \frac{(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}$$

deoarece într-un metal este mai comod să se ia ca origine de măsură a energiei minimul benzii de conducție, adică $E_c = 0$. Pentru golurile din banda de valență

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad (13.7)$$

unde m_v este masa efectivă a golurilor. Pentru densitatea de stări a golurilor din banda de valență se obține, procedând în mod similar ca mai sus,

$$g(E) = \frac{(2m_v)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E_v - E)^{1/2} \quad (13.8)$$

În cazul suprafețelor izoenergetice ale electronilor din banda de conducție, de formă elipsoidală (paragraful 8.11), cum este în cazul Ge și Si, unde masa efectivă este anizotropă, energia electronilor este dată de expresia

$$E = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_x - k_{x0})^2}{m_{xx}} + \frac{(k_y - k_{y0})^2}{m_{yy}} + \frac{(k_z - k_{z0})^2}{m_{zz}} \right] \quad (13.9)$$

unde k_{x0} , k_{y0} , k_{z0} sunt coordonatele centrului elipsoidului. Efectuând schimbarea de variabilă

$$m_n^{1/2} (k_i - k_{i0}) m_{ii}^{1/2} k'_i ; \quad i = x, y, z$$

se obține o suprafață de energie sferică

$$E = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_n} k'^2 \quad (13.9a)$$

Densitatea de stări este dată de expresia

$$g(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{(m_{xx}m_{yy}m_{zz})^{1/2}}{m_n^{3/2}} \int dk'_x dk'_y dk'_z$$

Rezultatul integrării este același ca în (13.6), integrala efectuându-se pe o suprafață sferică. În cazul $\vec{k}_0 \neq 0$ o bandă a re mai multe minime echivalente (elipsoizi) al căror număr se notează cu M . De exemplu, pentru Ge, $M = 4$ iar pentru Si, $M = 6$. În aceste cazuri, deoarece fiecare elipsoid contribuie în mod egal la densitatea de stări, rezultă

$$g(E) = M \frac{2^{3/2} (m_{xx}m_{yy}m_{zz})^{1/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_c)^{1/2}$$

Dacă se notează $M^{2/3} (m_{xx}m_{yy}m_{zz})^{1/3} = m_c =$ masa efectivă a densității de stări, atunci $g(E)$ are aceeași formă cu (13.6)

$$g(E) = \frac{(2m_c)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_c)^{1/2} \quad (13.10)$$

De asemenea, banda de valență are o formă mai complicată chiar decât cea de conducție; de exemplu în Ge și Si ea este formată din trei subbenzi, două degenerate la $k = 0$ cu masele efective m_1 și m_2 iar a treia separată de acestea datorită despicării spin-orbită (datorită despicării spin orbită în Fig. 8.17 banda E_3 este deplasată în jos și nu mai este degenerată cu banda E_2). În primă aproximație se poate considera că cele două subbenzi cu maxime la $k = 0$ sunt parabolice, putându-se neglija cea de a treia subbandă, astfel că densitatea de stări pentru banda de valență are forma (13.8) unde $m_v = (m_1^{3/2} + m_2^{3/2})^{2/3}$. Deoarece curburile celor două subbenzi sunt diferite, m_1 este diferit de m_2 . Există astfel goluri grele (m_1) și goluri ușoare (m_2) dacă $m_1 > m_2$.

Singularități van Hove

Din formula (13.3) a densității de stări se vede că există puncte singulare ale integrandului de fiecare dată când viteza de grup $\vec{v}_g = (1/\hbar)\nabla_{\vec{k}}E$ se anulează, adică în acele regiuni în care E funcție de vectorul de undă $\vec{k}$ este orizontală. Punctele din spațiul $\vec{k}$ în care apare această comportare se numesc puncte critice. Un punct critic poate fi un maxim, un minim sau un punct de sa în dependența energiei de $\vec{k}$. Să notăm cu $\vec{k}_0$ un astfel de punct critic și să dezvoltăm în serie

energia în jurul acestui punct în funcție de $\vec{k} - \vec{k}_o$ oprindu-ne la termenii de ordinul doi

$$E = E_o + \sum_i a_i (k_i - k_{oi})^2 = E_o + \sum_i a_i k_i'^2 \quad (13.11)$$

unde E_o este valoarea energiei în punctul critic iar a_i sunt constante; $i = 1, 2, 3$ reprezintă direcțiile după axele principale la suprafața de energie constantă. Vom analiza pe rând cele trei cazuri distincte.

(1) Energia prezintă un maxim în punctul critic. Pentru simplitate să presupunem benzi de energie sferice, adică

$$E = E_o - ak'^2$$

Această expresie coincide cu expresia energiei pentru golurile din banda de valență (13.7), unde E_o este înlocuit cu E_v (marginea superioară a benzii de valență) iar $a = \hbar^2/2m_v$, și densitatea de stări de energie este dată de formula (13.8) pentru $E < E_v$. Pentru $E > E_v$, $g(E) = 0$. Această dependență a densității de stări în funcție de energie este reprezentată în Fig. 8.24 a.

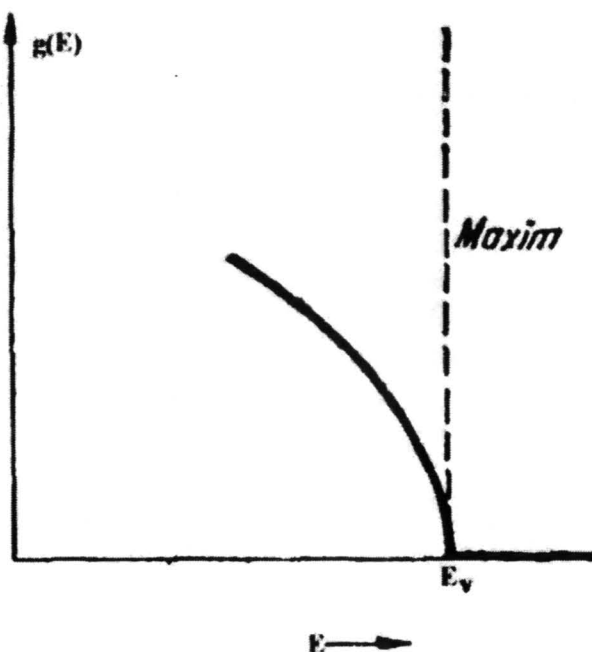


Fig. 8.24a

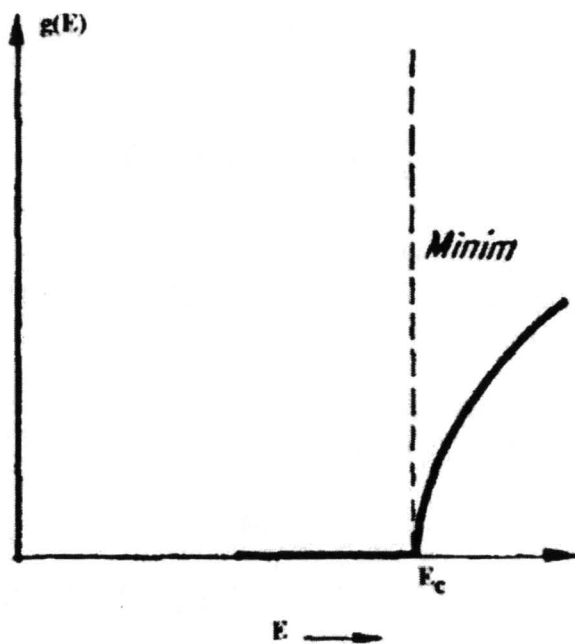


Fig. 8.24b

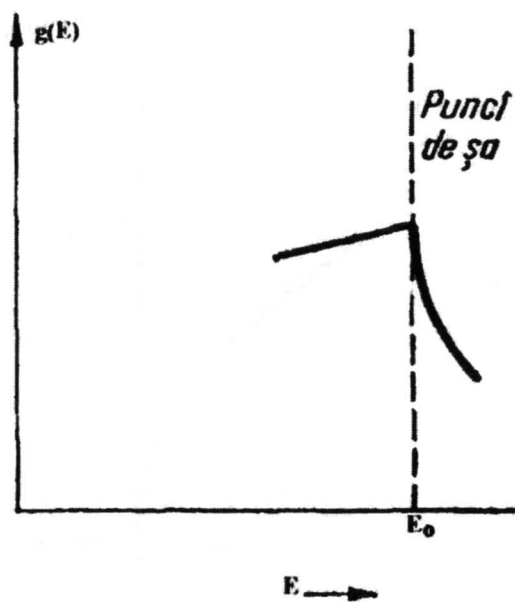


Fig. 8.24c

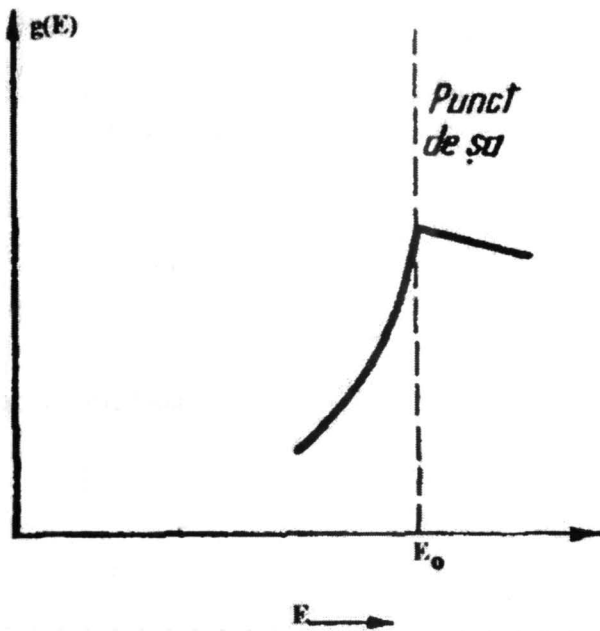


Fig. 8.24d

(2) **Energia prezintă un minim în punctul critic.** În acest caz, pentru suprafețe de energie sferice relația (13.11) este de forma

$$E = E_0 + ak'^2$$

care este de aceeași formă cu energia electronului din jurul minimului benzii de conducție, (13.5) sau (13.9a) unde E_0 se înlocuiește cu E_c și $a = \hbar^2/2m$. Densitatea de stări de energie este dată de formula (13.6) sau (13.10) pentru $E > E_c$ iar pentru $E < E_c$, $g(E) = 0$. Aastă dependență este reprezentată în Fig. 8.24b.

(3) **Cazul când energia prezintă puncte de sa în funcție de vectorul de undă $\vec{k}$.**

Se disting două dependențe

$$E = E_0 - a(k_1'^2 + k_2'^2 - k_3'^2) \quad (13.12)$$

și

$$E = E_o - a(k_1'^2 - k_2'^2 - k_3'^2) \quad (13.13)$$

În cele ce urmează vom analiza cazul (13.12). Pentru a găsi densitatea de stări de energie pentru $E < E_o$ efectuăm următoarea transformare de coordonate

$$\begin{aligned} k_1' a^{1/2} &= (E_o - E)^{1/2} ch\xi \cos \varphi \\ k_2' a^{1/2} &= (E_o - E)^{1/2} ch\xi \sin \varphi \\ k_3' a^{1/2} &= (E_o - E)^{1/2} sh\xi \end{aligned} \quad (13.14)$$

care se verifică prin substituția (13.11) în (13.12) ținând cont de relațiile

$$ch^2 \xi - sh^2 \xi = 1; \quad \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi = 1$$

Elementul de volum în spațiul Fourier este

$$dk_1' dk_2' dk_3' = |J| dE d\xi d\varphi$$

unde J este Jacobianul transformării

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial k_1'}{\partial E} & \frac{\partial k_2'}{\partial E} & \frac{\partial k_3'}{\partial E} \\ \frac{\partial k_1'}{\partial \xi} & \frac{\partial k_2'}{\partial \xi} & \frac{\partial k_3'}{\partial \xi} \\ \frac{\partial k_1'}{\partial \varphi} & \frac{\partial k_2'}{\partial \varphi} & \frac{\partial k_3'}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \frac{(E_o - E)^{1/2}}{2a^{3/2}} ch\xi \quad (13.15)$$

Densitatea de stări (pentru $E < E_o$) este

$$\begin{aligned} g(E) dE &= \frac{dk_1' dk_2' dk_3'}{\frac{(2\pi)^3}{V}} \\ g(E) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int J d\xi \int d\varphi = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{(E - E_o)^{1/2}}{2a^{3/2}} \int d(sh\xi) \int d\varphi \end{aligned}$$

S-a folosit relația $(ch\xi) d\xi = d(sh\xi)$. Integrala peste $d\varphi$ este egală cu 2π . Să ne limităm la o regiune din jurul punctului critic în interiorul unei sfere fixe de

rază K în jurul punctului critic $\bar{k}_o$. Astfel că $g(E)$ dă numai contribuția din interiorul acestei sfere. Limita superioară a lui $sh\xi$ se găsește din ecuația

$$K^2 = k_1'^2 + k_2'^2 + k_3'^2 = \frac{E_o - E}{a} (ch^2\xi + sh^2\xi) = \frac{E_o - E}{a} (1 + 2sh^2\xi)$$

de unde

$$\int d(sh\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{aK^2}{E_o - E} - 1 \right)^{1/2}$$

iar

$$g(E) = C(K^2 + E - E_o)^{1/2}; \quad E < E_o$$

unde C este o constantă a cărei valoare se determină ușor. Pentru $E - E_c \ll K^2$ dezvoltăm membrul drept al acestei relații în serie și obținem

$$g(E) = C \left(K - \frac{E - E_o}{2K} \right)$$

Pentru a găsi densitatea de stări pentru $E > E_c$ utilizăm transformarea

$$k_1' a^{1/2} = (E - E_o)^{1/2} sh\xi \cos\varphi$$

$$k_2' a^{1/2} = (E - E_o)^{1/2} sh\xi \sin\varphi$$

$$k_3' a^{1/2} = (E - E_o)^{1/2} ch\xi$$

Elementul de volum este

$$dk_1' dk_2' dk_3' = \frac{(E - E_o)^{1/2}}{2a^{3/2}} dE d\xi d\varphi$$

$ch\xi$ are valorile limitate în următorul interval

$$1 \leq ch\xi \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{aK^2}{E_o - E} + 1 \right)^{1/2}$$

Pentru densitatea de stări se obține în acest caz expresia

$$g(E) = C' \left[\frac{1}{2} (K^2 + E - E_o)^{1/2} - (E - E_o)^{1/2} \right]; \quad E > E_o$$

Derivata lui $g(E)$ în raport cu E este infinită la $E = E_o$ deoarece termenul principal din derivată este

$$\frac{dg(E)}{dE} \propto -\frac{1}{2(E - E_o)^{1/2}}$$

care tinde la $-\infty$ când $E \rightarrow E_o$ dinspre valori mari. Dependența lui $g(E)$ în apropierea punctului de sa dat de relația (13.12) determinată mai sus este reprezentată în Fig. 8.24c. Se analizează în mod similar și punctul de sa dat de relația (13.13) și se obține curba din Fig. 8.24d care este curba 8.24c oglindită.

8.15. Superrețele

Considerăm o structură multiplă de văi cuantice (care au lărgimea de ordinul lungimii de undă de Broglie a electronului în material), separate de bariere de potențial, periodică în direcția x (Fig. 8.25).

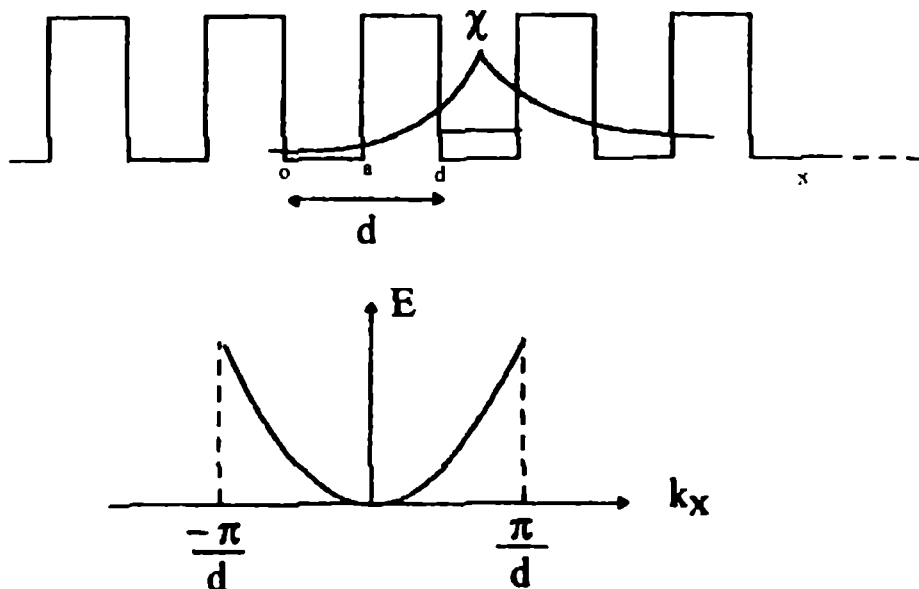


Fig. 8.25

Văile sunt construite de exemplu din GaAs iar barierele din $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Vom prezenta două metode pentru calculul benzilor de energie în superrețele: (1) metoda racordării funcțiilor de undă și (2) metoda electronilor cuasilegați.

(1) Metoda racordării funcțiilor de undă

Funcția de undă a electronului în valea sau în bariera de potențial se scrie sub forma

$$\Psi_j(x) = F_j(x)u_{j0}(x)$$

unde $F_j(x)$ este o funcție anvelopă iar $u_{j0}(x)$ este partea periodică a funcției Bloch la $\vec{k} = 0$. Se arată că funcția anvelopă satisface în valea de potențial ecuația lui Schrödinger

$$F'' + k_v^2 F = 0; \quad k_v^2 = \frac{2m_v}{\hbar^2} E \quad (14.1)$$

unde m_v este masa efectivă a electronului din valea de potențial, iar în bariera de potențial

$$F'' - \kappa_b^2 F = 0; \quad \kappa_b^2 = \frac{2m_b}{\hbar^2} (U_0 - E) \quad (14.2)$$

unde m_b este masa efectivă a electronului în barieră iar U_0 este înălțimea barierei. Pentru a scrie funcțiile de undă ale electronului în văile și barierele de potențial utilizate pentru aplicarea metodei racordării funcțiilor de undă indexăm parametrii din văile de potențial cu 1 și 3 iar parametrii din barieră cu 2. Prin urmare alegem două văi și bariera care le separă, scriem condițiile de racordare la cele două frontiere și apoi considerând că toate văile sunt identice între ele și toate barierele sunt identice între ele aplicăm condiția de periodicitate

$$F_j(x + nd) = \exp(iknd)F_j(x) \quad (14.3)$$

unde n este numărul văii sau barierei iar d este perioada superrețelei. Funcția de undă în cele două văi este de forma

$$F_1 = c_1 \cos k_v x + c_2 \sin k_v x, \quad 0 < x < a$$

$$F_3 = c_5 \cos k_v (x - d) + c_6 \sin k_v (x - d), \quad d < x < d + a$$

iar în barieră

$$F_2 = c_3 \cos \hbar \kappa_b (x - a) + c_4 \sin \hbar \kappa_b (x - a) \quad , \quad a < x < d$$

Unde a este lărgimea văii de potențial iar lărgimea barierei este $b = d - a$. Condițiile de frontieră la $x = a$ sunt

$$F_1(a) = F_2(a)$$

$$\left. \frac{1}{m_v} \frac{dF_1}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{1}{m_b} \frac{dF_2}{dx} \right|_{x=a}$$

iar la $x = d$

$$F_2(d) = F_3(d)$$

$$\left. \frac{1}{m_b} \frac{dF_2}{dx} \right|_{x=d} = \left. \frac{1}{m_v} \frac{dF_3}{dx} \right|_{x=d}$$

La aceste condiții se adaugă condiția de ciclicitate (14.3) $F(x + d) = F(x) \exp(ikd)$ din care rezultă $c_5 = c_1 \exp(ikd)$, $c_6 = c_2 \exp(ikd)$. În consecință se obțin patru ecuații cuplate pentru coeficienții c_1 , c_2 , c_3 și c_4 . Aceste ecuații fiind omogene sistemul are soluție nebanală dacă determinantul său este egal cu zero. Din condiția ca determinantul să fie egal cu zero se obține

$$\cos kd = \cos k_v a \cosh \kappa_b b - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\xi} - \xi \right) \sin k_v a \sinh \kappa_b b \quad (14.4)$$

$$\xi = \frac{m_v \kappa_b}{m_b k_v}$$

pentru stările legate, $E < 0$, unde k_v și κ_b sunt dați de relațiile (14.1) și (14.2). Benzile de energie permise se găsesc din condiția $-1 \leq \cos kd \leq 1$. În Fig. 8.26 este reprezentat rezultatul unui asemenea calcul pentru o superrețea în care $a = b$ și $U_0 = 0,4 \text{ eV}$.

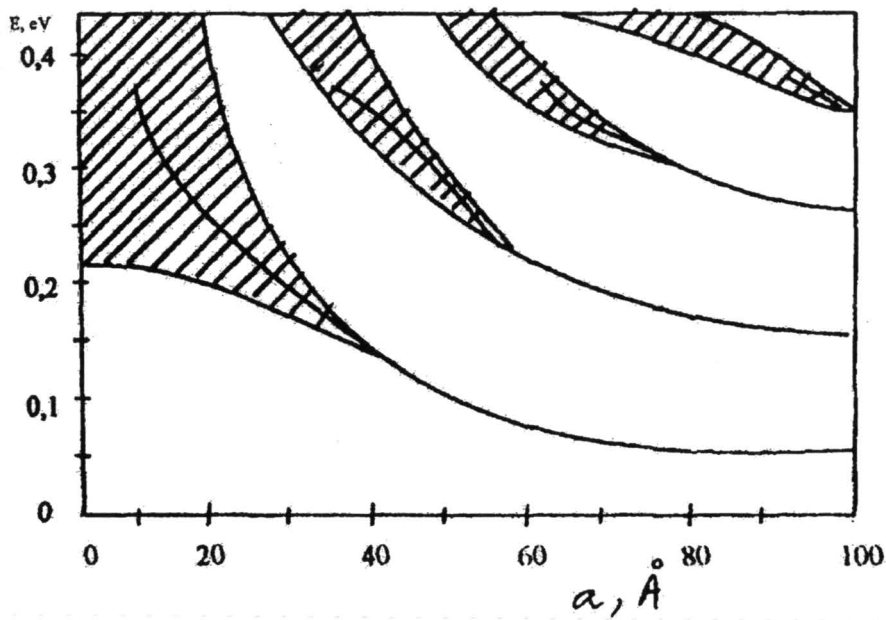


Fig. 8.26

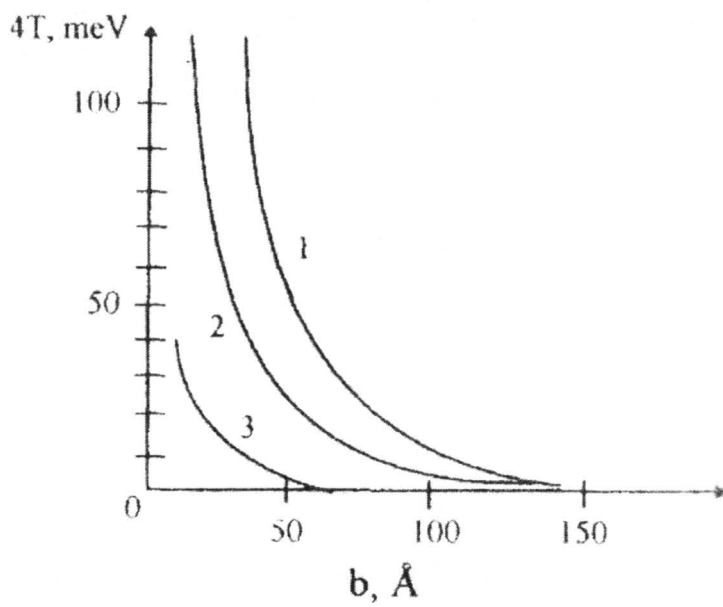


Fig. 8.27

Cu linie plină sunt reprezentate nivelurile discrete dintr-o singură vale de potențial. Se observă că într-o superrețea un nivel discret devine o bandă de energie pentru o lărgime a văii (și a barierei) sub o anumită valoare. De asemenea, se observă că există bandă interzisă chiar deasupra barierei de potențial. Pentru $k_b \rightarrow \infty$ rezultă din (14.4)

$$\cos k_v a - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\xi} - \xi \right) \sin k_v a = 0$$

care reprezintă ecuația pentru vectorul de undă pentru o singură vale de potențial. Pentru $E > 0$ se obține în locul ec. (14.4), ecuația

$$\cos kd = \cos k_v a \cos k_b b - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\xi} + \xi \right) \sin k_v a \sin k_b b$$

$$k_b^2 = \frac{2m_b}{\hbar^2} (E - U_o)$$

Această ecuație se rezolvă pe cale grafică la fel ca și ec. (14.4). Am discutat superrețeaua pentru banda de conducție (care conține electroni). Pentru banda de valență (unde are loc conducția de goluri) se obțin ecuații similare, cu modificarea corespunzătoare a parametrilor. Atunci când straturile alternative ale superrețelei (văi și bariere) sunt foarte subțiri (mai subțiri decât 6–8 straturi atomice) nu se mai poate aplica metoda funcțiilor anvelopă ci se aplică metoda combinației liniare de orbitali atomici (LCAO).

(2) Aproximația electronilor cuasilegați

Această metodă este aplicabilă în cazul barierelor groase. Considerăm o superrețea care conține N văi în care funcția de undă Bloch a electronului se ia de forma

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ik_x nd} \chi(x - nd) \quad (14.5)$$

unde $\chi(x - nd)$ este funcția din valea de potențial centrată la $x = nd$. Această funcție stăie ecuația Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] F(x) = E(k_x) F(x)$$

Înmulțim această ecuație la stânga cu F^* și integrăm pe toată lărgimea superrețelei. Obținem

$$E = \frac{\int F^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] F(x) dx}{\int F^* F dx} = E_o + \frac{\sum_m \sum_n e^{ik_x(n-m)d} \int \chi(x-md) U(x) \chi(x-nd) dx}{\sum_m \sum_n \int \chi(x-md) \chi(x-nd) dx}$$

Deoarece toate văile și barierele sunt echivalente, atât numărătorul cât și numitorul nu depind de n sau m separate ci numai de diferența lor, adică de poziția relativă a vailor cuantice. Prin urmare se poate considera $m = 0$ și înlocui sumarea după m atât la numărător cât și la numitor cu factorul N , numărul de perioade ale superrețelei. Astfel

$$E = E_o + \frac{\sum_n e^{ik_x nd} \int \chi(x) U(x) \chi(x-nd) dx}{\sum_n e^{ik_x nd} \int \chi(x) \chi(x-nd) dx} \quad (14.6)$$

Presupunem inițial că funcția de undă χ a electronului din vaea de potențial scade atât de rapid cu distanța încât se poate neglija suprapunerea funcțiilor de undă chiar între văile adiacente, adică

$$\int \chi(x) \chi(x-nd) dx = \delta_{on} = \begin{cases} 0, & n \neq 0 \\ 1, & n = 0 \end{cases}$$

Notăm integrala de la numărătorul ecuației (14.6) pentru $n = 0$ cu

$$\int \chi^*(x) U(x) \chi(x) dx = \int \chi^*(x-d) U(x) \chi(x-d) dx = S$$

unde am utilizat proprietatea de periodicitate a funcției de undă $\chi(x) = \chi(x-d) \exp(ikd)$. Deși inițial am neglijat suprapunerea funcțiilor de undă a două văi cuantice adiacente, în continuare luăm în considerare această suprapunere numai la numărătorul fracției (14.6). Notăm $n \equiv n_o = \pm 1$ deoarece considerăm vecinătatea atât la stânga cât și la dreapta unei văi cuantice. Notăm elemental de matrice al lui U între două văi cuantice adiacente

$$\int \chi^*(x)U(x)\chi(x-n_0d)dx = \int \chi^*(x)U(x)\chi(x-d)dx = \int \chi^*(x)U(x)\chi(x+d)dx = T$$

unde am considerat că are aceeași valoare între oricare din două văi cuantice adiacente. Integralele se efectuează de la $-\infty$ la $+\infty$. Prin urmare (14.6) devine

$$E = E_0 + S + T \sum_{n_0} e^{ik_x n_0 d} = E_0 + S + T(e^{ik_x d} + e^{-ik_x d}) = E_0 + S + 2T \cos k_x d \quad (14.7)$$

Se observă că un nivel se transformă într-o bandă de lărgime $4T$, adică $2N$ stări ale unui aceluiași nivel se dispersează într-o bandă. Presupunând că sunt satisfăcute condițiile de ciclicitate Born-von Karman se găsește că vectorul de undă k_x poate lua numai valori discrete care sunt un număr întreg de $2\pi/Nd$. În Fig. 8.27 se reprezintă dependența lărgimii unei benzi de energie (care conține $2N$ stări) de lărgimea barierei pentru trei valori diferite ale lărgimii văii de potențial: $a = 3$ nm (curba 1), $a = 5$ nm (curba 2), $a = 20$ nm (curba 3) pentru o rețea GaAs/Al_{0.2}Ga_{0.8}As cu $U_0 = 212$ meV. Dependența de k_x a energiei în prima zonă Brillouin arată ca în Fig. 8.25 (partea de jos). Scriind energia totală

$$E(k_t, k_x) = \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m} + E(k_x)$$

se obține pentru densitatea de stări expresia

$$g(E) = N \frac{m}{\pi \hbar^2} \arccos\left(\frac{E - E_0 - S}{2T}\right) \quad (14.8)$$

Densitatea de stări a electronilor în superrețea este reprezentată în Fig. 8.28 (curba SR). Pe același grafic sunt reprezentate pentru comparație densitățile de stări pentru cazurile tridimensional (3D) și bidimensional (2D). Atunci când lărgimea benzii tinde la zero ceea ce are loc când elementul de matrice care conține suprapunerea funcțiilor de undă se anulează datorită creșterii lărgimii barierei, densitatea de stări (14.8) tinde la densitatea de stări a N văi cuantice independente, $Nm/\pi\hbar^2$.

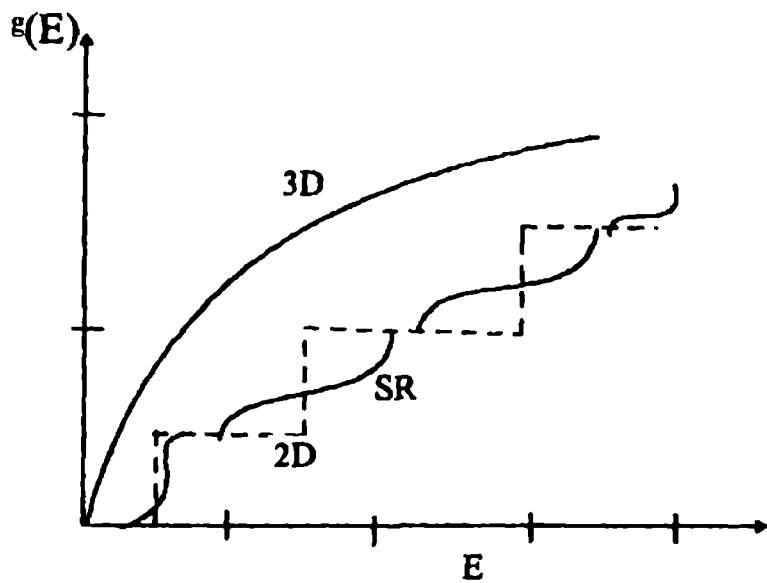


Fig. 8.28

Grupurile punctuale

Deplasarea unui corp de dimensiuni finite, de exemplu o moleculă, astfel încât să coincidă cu el însuși definește ceea ce se numește un grup punctual. Pentru un grup de dimensiuni finite o asemenea deplasare implică rotații (cu multipli întregi de 60° și 90°) în jurul unor axe care se intersectează într-un punct comun și reflexii în plane care conțin acest punct. Operațiile care aparțin grupurilor punctuale păstrează un punct fix al corpului. Așa după cum am menționat în capitolul I, există 32 grupuri punctuale. În cele ce urmează prezentăm caracteristicile acestor grupuri.

I. Grupurile C_n

Elementele grupurilor C_n conțin rotații de unghi multiplu de $2\pi/n$ în jurul unei axe fixe (axa C). Rețelele Bravais posibile (impuse de compatibilitatea dintre simetria de rotație și translație) impun pentru n valorile 1, 2, 3, 4 și 6. Există astfel cinci grupuri C_n : C_1 , C_2 , C_3 , C_4 și C_6 . În Fig. A.1 sunt prezentate corpuri cu astfel de simetrii.

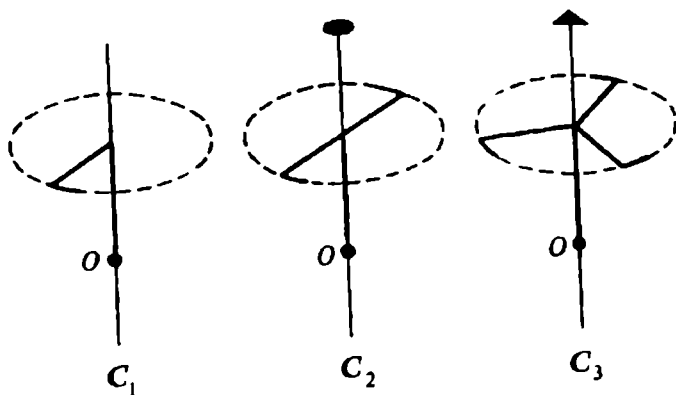


Fig. A.1

1. Grupul C_1

Acest grup conține un singur element, elementul identitate, $C_1 = E$ și corespunde absenței oricărei simetrii. Caracterizează sistemul triclinic.

2. Grupul C_2

Acest grup este de ordinul doi și conține elementul identitate E și elementul C_2 (rotație cu $180^\circ = 2\pi/2$). Caracterizează sistemul monoclinic.

Tabelul de caractere pentru C_2

E	C_2
1	1
1	-1

3. Grupul C_3

Este un grup ciclic de ordinul trei care conține elementele: E , C_3 (rotație cu 120°) și C_3^2 (rotație cu 240°). Caracterizează sistemul trigonal.

Tabelul de caractere pentru C_3

E	C_3	C_3^2
1	1	1
1	ω	ω^2
1	ω^2	ω

$$\omega = \exp(2\pi i/3)$$

4. Grupul C_4

Acest grup conține elementele: E , C_4 (rotația cu 90° în jurul unei axe), C_4^2 , C_4^3 .

Tabelul de caractere pentru C_4

E	C_4	C_4^2	C_4^3
1	1	1	1
1	-1	1	-1
1	i	-1	$-i$
1	$-i$	-1	i

5. Grupul C_6

Conține elementele: E, C_6 (rotație cu 60° în jurul unei axe), $C_6^2 = C_3$, $C_6^3 = C_2$, $C_6^4 = C_3^2$, C_6^5

Tabelul de caractere al grupului C_6

E	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5
1	1	1	1	1	1
1	-1	1	-1	1	-1
1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4
1	ω^4	ω^2	1	ω^2	ω^2
1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
1	$-\omega^2$	$-\omega$	-1	ω^2	ω

$$\omega = \exp(2\pi i/6)$$

II. Grupurile S_n

Constă în rotația cu un unghi $2\pi/n$ în jurul unei axe asociată cu o reflexie concomitentă σ_h într-un plan perpendicular pe această axă,

$$S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$$

Înmulțind

$$(S_n)^n = (C_n \sigma_h)^n = (C_n)^n (\sigma_h)^n$$

Având în vedere relațiile $C_n^n = E$ și $\sigma^2 = E$, rezultă că pentru n impar $(S_n)^n = \sigma_h$ iar pentru n par, $(S_n)^n = E$. Astfel pentru n impar corpul cu simetrie S_n are de asemenea simetrie σ_h și C_n ca elemente de simetrie independente. Acest caz corespunde tipului de simetrie C_{nh} care va fi prezentat în paragraful următor. Pentru n par grupul S_n este un grup ciclic care conține $2n$ elemente: $S_n, S_n^2, \dots, S_n^n = E$, fiecare element formând o clasă separată. Există trei astfel de grupuri punctuale: S_2, S_4, S_6 .

6. Grupul S_2

Acest grup se notează cu C_i . Conține două elemente: $S_2 = C_2\sigma_h = J$ (inversie) și $S_2^2 = E$.

Tabelul de caractere pentru C_i

<u>E</u>	<u>J</u>
1	1
1	-1

7. Grupul S_4

Este un grup ciclic de ordinul patru, reprezentat în Fig. A.2 și conține patru elemente: E , S_4 , $S_4^2 = C_2$, S_4^3 . Nu conține elementul inversie. Caracterizează sistemul tetragonal.

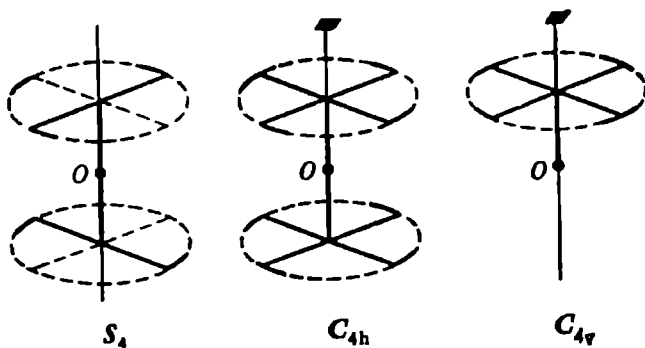


Fig. A.2

Tabela de caractere pentru S_4

W	E	S_4	C_2	S_4^3
W_1	1	1	1	1
W_3	1	-1	1	-1
W_4	1	i	-1	-i
W_2	1	-i	-1	i

8. Grupul S_6

Este un grup de ordinul șase și este egal cu produsul dintre grupul C_3 'I inversie: $S_6 = C_3 \times J$. Conține următoarele șase elemente: $E, C_3, C_3^2, J, S_6^5 = JC_3, S_6 = JC_3^2$. Este caracteristic sistemului trigonal.

Tabelul de caractere pentru S_6

E	C_3	C_3^2	J	S_6^5	S_6
1	1	1	1	1	1
1	ω	ω^2	1	ω	ω^2
1	ω^2	ω	1	ω^2	ω
1	1	1	-1	-1	-1
1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
1	ω^2	ω	-1	$-\omega^2$	$-\omega$

$$\omega = \exp(2\pi i/3)$$

III. Grupurile C_{nh}

Grupurile C_{nh} se obțin adăugând la axele de rotație ale grupului C_n un plan de reflexie orizontal σ_h (adică un plan perpendicular pe axa C). Grupul C_{nh} conține $2n$ elemente: n elemente ale grupului C_n , care sunt $C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E$, și n elemente obținute din produsul lui σ_h cu elementele grupului C_n care sunt: $\sigma_h C_n, \sigma_h C_n^2, \dots, \sigma_h C_n^n = \sigma_h$. Există următoarele 5 grupuri posibile: $C_{1h} = \sigma_h, C_{2h}, C_{3h} = C_3 \sigma_h, C_{4h} = C_4 J, C_{6h} = C_6 J$.

9. Grupul C_{1h} sau C_s

Acesta este un grup de ordinul doi și conține două elemente: E și σ_h . Aparține sistemului monoclinic.

Tabelul de caractere al grupului C_{1h}

E	σ_h
1	1
1	-1

10. Grupul C_{2h}

Conține următoarele patru elemente: E, C_2, σ_h și J și constă dintr-o rotație cu π în jurul unei axe, o reflexie într-un plan perpendicular pe această axă și o inversie față de origine. Poate fi considerat ca produsul direct dintre grupul C_2 și grupul C_i . Aparține sistemului monoclinic.

Tabelul de caractere al grupului C_{2h}

E	C_2	J	σ_h
1	1	1	1
1	-1	1	-1
1	1	-1	-1
1	-1	-1	1

11. Grupul C_{3h}

Este un grup de ordinul șase și conține următoarele elemente: $E, C_3, C_3^2, S_3, S_3^2, \sigma_h$. El este produsul direct dintre C_3 și C_s . Aparține sistemului hexagonal.

Tabelul de caractere al grupului C_{3h}

E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	$\sigma_h C_3^2$
1	1	1	1	1	1
1	ω	ω^2	1	ω	ω^2
1	ω^2	ω	1	ω^2	ω
1	1	1	-1	-1	-1
1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
1	ω	ω^2	-1	$-\omega^2$	$-\omega$

$$\omega = \exp(2\pi i/3)$$

12. Grupul C_{4h}

Conține opt elemente. Fiind produsul direct dintre C_4 și C_i conține în afara elementelor C_4 și C_i următoarele elemente: $S_4 = JC_4^3$, oreflexie σ_h într-un plan perpendicular pe axa de rotație, și $S_4^3 = JC_4$. Aparține sistemului triclinic. Acest grup este reprezentat grafic în Fig. A.2.

Tabelul de caractere al grupului C_{4h}

E	C_4	C_4^2	C_4^3	J	S_4^3	σ_h	S_4
1	1	1	1	1	1	1	1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
1	i	-1	-i	1	i	-1	-i
1	-i	-1	i	1	-i	-1	i
1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
1	i	-1	-i	-1	-i	1	i
1	-i	-1	i	-1	i	1	-i

13. Grupul C_{6h}

Acest grup este egal cu produsul dintre C_6 și C_i și conține următoarele 12 elemente: E, C_6 , $C_6^2 = C_3$, $C_6^3 = C_2$, C_6^4 , C_6^5 , J, JC_6 , JC_3 , JC_2 , JC_6^4 , JC_6^5 . Aparține sistemului hexagonal.

Tabelul de caractere al grupului C_{6h}

E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	σ_h	S_6	S_3	J	S_3^{-1}	S_6^5
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4
1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2
1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$	1	ω	$\omega^2 - 1$	$-\omega$	$-\omega^2$	
1	$-\omega^2$	$-\omega$	-1	ω^2	ω	1	$-\omega^2$	$-\omega - 1$	ω^2	ω	
1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4	-1	$-\omega^2$	$-\omega^4 - 1$	$-\omega^2$	$-\omega^4$	
1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2	-1	$-\omega^4$	$-\omega^2 - 1$	$-\omega^4$	$-\omega^2$	
1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$	-1	$-\omega$	$-\omega^2$	1	ω	ω^2
1	$-\omega^2$	$-\omega$	-1	ω^2	ω	-1	ω^2	ω	1	$-\omega^2$	$-\omega$

$$\omega = \exp(2\pi i/6)$$

IV. Grupurile C_{nv}

Grupul C_{nv} se obține prin adăugarea la grupul C_n a unui plan vertical de reflexie, σ_v , care trece prin axa de rotație. Introducerea unui plan vertical de reflexie conduce automat la apariția a încă $(n - 1)$ plane verticale de reflexie la unghiurile π/n . Astfel grupul C_{nv} conține $2n$ elemente: n axe de rotație ale grupului C_n și n plane verticale de reflexie. Pentru n impar ($n = 2p + 1$) toate planele de reflexie sunt echivalente, deoarece rotațiile succesive fac ca toate planele σ_v să coincidă unul cu celălalt, astfel că toate reflexiile aparțin aceleiași clase. Altfel

spus, dacă $\sigma_v^{(i)}$ și $\sigma_v^{(j)}$ reprezintă două din cele n reflexii verticale, atunci pentru n impar

$$\sigma_v^{(i)} = C_n^m \sigma_v^{(j)} (C_n^m)^{-1}$$

pentru toate valorile lui i, j și C_n^m ale grupului. Astfel, reflexiile verticale sunt conjugate una cu alta și formează o clasă. În același timp rotațiile în jurul axelor principale bilaterale dau $(p + 1)$ clase: $E, C_{2p+1}^k, C_{2p+1}^{-k}$ (pentru $k = 1, 2, \dots, p$). Astfel avem în total pentru n impar $p + 2 = (n - 1)/2 + 2 = (n + 3)/2$ clase. Pentru n par, cu ajutorul unor rotații succesive numai planele în succesiune alternativă pot fi făcute să coincidă; în acest caz există două sisteme de plane echivalente și prin urmare reflexiile formează două clase cu p elemente în fiecare. Rotațiile dau clasa E , clasa C_2 și încă $(p - 1)$ clase C_{2p}^k, C_{2p}^{-k} pentru $k = 1, 2, \dots, (p - 1)$. Există în acest caz în total $p + 2 = (n + 6)/2$ clase. Grupurile C_{nv} posibile sunt C_{2v}, C_{3v}, C_{4v} și C_{6v} . Grupul C_{1v} este echivalent cu grupul C_{1h} .

14. Grupul C_{2v}

Este un grup de ordinul patru. Conține elementul uniutate, două reflexii σ_v și σ'_v în plane perpendiculare unul pe celălalt și o rotație cu $\pi/2$ în jurul liniei de intersecție a celor două plane. Aparține sistemului ortogonal.

Caracterele grupului C_{2v}

$\Delta\Sigma$	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\Delta_1\Sigma_1$	1	1	1	1
$\Delta_3\Sigma_3$	1	-1	1	-1
$\Delta_2\Sigma_2$	1	-1	-1	-1
$\Delta_4\Sigma_4$	1	-1	-1	1

15. Grupul C_{3v}

Acest grup corespunde triunghiului echilateral în plan. Conține elementul unitate, două rotații C_3 cu plus sau minus $2\pi/3$ și trei reflexii în plane care fac 120° unul cu celălalt și se intersectează de-a lungul liniei de rotație. În Fig. A.3 acestea sunt palnele z_1, z_2 și z_3 . Caracterizează sistemul trigonal.

Caracterele grupului C_{3v}

Λ	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Λ_1	1	1	1
Λ_2	1	1	-1
Λ_3	2	-1	0

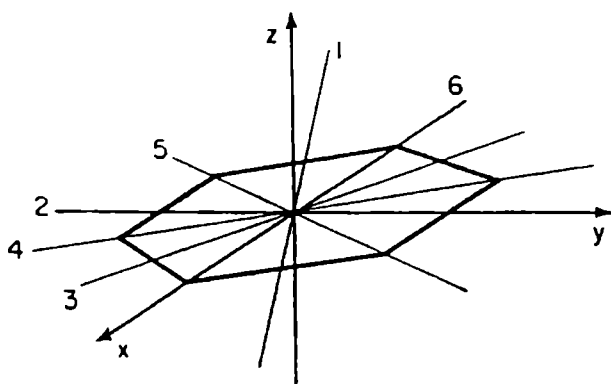


Fig. A.3

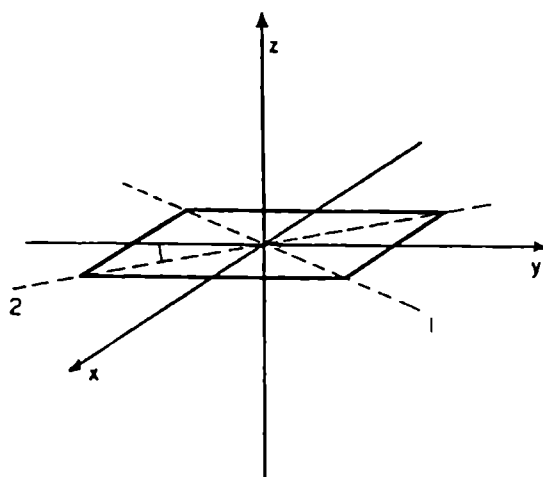


Fig. A.4

16. Grupul C_{4v}

Este grupul care corespunde unui pătrat în plan (adică operațiile acestui grup aplicate unui pătrat într-un plan fac ca acesta să coincidă cu el însuși. Conține elementele: E , C_2 (rotație cu 180°), $2C_4$ (rotație cu 90°), $2\sigma_v$ (reflexii în plane xz și yz), $2\sigma'_v$ (reflexii în planele diagonale z_1 și z_2). Aceste elemente sunt prezentate în Fig. A.4. Caracterizează sistemul tetragonal.

Caracterele grupului C_{4v}

Δ	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Δ_1	1	1	1	1	1
Δ'_1	1	1	1	-1	-1
Δ_2	1	-1	1	1	-1
Δ'_2	1	-1	1	-1	1
Δ_5	2	0	-2	0	0

17. Grupul C_{6v}

Acest grup corespunde unui hexagon regulat în plan. Conține elementele: E , C_2 , $2C_3$, $2C_6$ (rotații cu 60°), $3\sigma_v$ (reflexii în planele z_1 , z_2 , z_3), $3\sigma'_v$ (reflexii în planele z_4 , z_5 , z_6 (σ_d)), Fig. A.3.

Caracterele grupului C_{6v}

E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	-1	1
1	-1	1	-1	1	-1
2	-2	-1	1	0	0
2	2	-1	-1	0	0

V. Grupurile D_n

Dacă la grupul C_n se adaugă o rotație egală cu π în jurul unei axe (C_2) perpendiculară pe C_n , atunci se obține grupul D_n (grupul diedrului). Astfel, grupul D_n conține $2n$ elemente: n rotații în jurul axei C și n rotații de π în jurul a n axe perpendiculare. Elementul corespunzător rotațiilor cu π se notează cu U_2 sau uneori cu C_2^x și C_2^y corespunzând rotațiilor cu π în jurul axelor x și y . Axele C_n sunt bilaterale. Divizarea în clase este similară cu cea a grupurilor C_{nv} . Dacă n este par grupul conține $n/2 + 3$ clase iar dacă n este impar grupul conține $(n + 3)/2$ clase. Grupurile D_n posibile sunt: D_2 , D_3 , D_4 și D_6 .

18. Grupul D_2 sau V

Conține elementele E , C_2^x , C_2^y , C_2^z . Se poate arăta ușor că aplicarea lui C_2^x axei C (care pentru $n = 2$ este C_2^z) se generează C_2^y , adică $C_2^x C_2^z = C_2^y$. Prin urmare, o rotație cu π în jurul lui z urmată de o rotație cu π în jurul lui x este echivalentă cu o rotație cu π în jurul lui y . Astfel, grupul D_2 are trei axe mutual perpendiculare de ordinul doi. Toate axele sunt bilaterale, adică se obține același rezultat prin rotația cu π sau $-\pi$. Caracterizează sistemul ortorombic.

Caracterele grupului D_2

E	C_2^x	C_2^y	C_2^z
1	1	1	1
1	-1	1	-1
1	1	-1	-1
1	-1	-1	1

19. Grupul D_3

Conține următoarele șase elemente: E , $2C_3$, $3U_2$. În Fig. A.3 axa C_3 coincide cu axa z iar axele U_2 sunt axe C_2 , perpendiculare pe C_3 , care fac între ele unghiuri de 120° și sunt notate pe figură cu 1, 2, 3. Aplicarea lui C_3 asupra axei 1 însemnează rotirea axei 1 (considerată drept corp) cu 120° în jurul lui C_3 etc. Aplicarea lui C_3 și C_3^2 axei 1 generează axele 2 și 3. Acest grup caracterizează sistemul trigonal.

Caracterele grupului D_3

E	$2C_3$	$3U_2$
1	1	1
1	1	-1
2	-1	0

20. Grupul D_4

Conține 8 elemente împărțite în cinci clase: E , C_4 , C_4^3 , C_4^2 , $2U_2$, $2U_2'$. În Fig. A.4 axele de ordinul patru sunt pe direcția lui z , axele U_2 sunt pe direcțiile x și y iar axele U_2' sunt după direcțiile 1 și 2 perpendiculare între ele; axa 1 face un unghi de 45° cu axa x . Un corp cu simetrie D_4 este reprezentat în Fig. A.5. Acest grup caracterizează sistemul tetragonal.

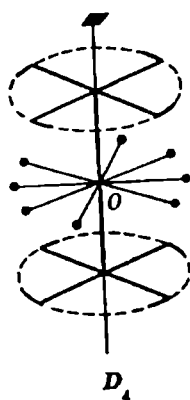


Fig. A.5

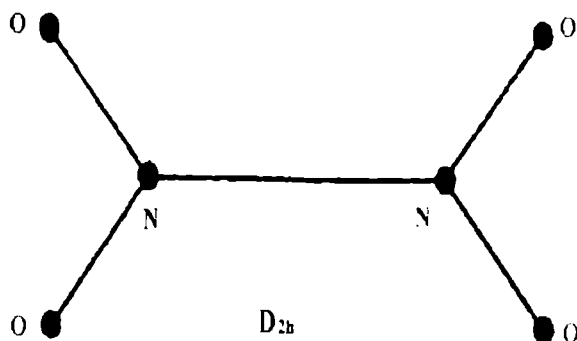


Fig. A.6

Caracterele grupului D_4

E	$2C_4$	C_4^2	$2U_2$	$2U'_2$
1	1	1	1	1
1	1	1	-1	-1
1	-1	1	1	-1
1	-1	1	-1	1
2	0	-2	0	0

Menționăm că aplicarea lui C_4 (adică o rotație de 90°) asupra lui x (considerată drept corp) generează axa y . Produsul C_4C_x este o rotație de ordinul doi în jurul unei axe, l , bisectoare între x și y . Aplicând C_4 lui l se generează 2 .

21. Grupul D_6

Conține 12 elemente divizate în șase clase: E , C_2 , $2C_3$, $2C_6$, $3U_2$, $3U'_2$. În Fig. A.3 axa C_6 este în direcția z iar cele șase axe de ordinul doi formează între ele unghiuri de 60° și sunt perpendiculare pe axa C_6 . Axele 1, 2, 3 sunt notate cu U_2 iar axele 4, 5, 6 sunt notate cu U'_2 . Operația C_3 provine din $C_6^2 = C_{6/2} = C_3$ iar C_2 din $C_6^3 = C_{6/2} = C_2$.

Caracterle grupului D_6

E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3U_2$	$3U'_2$
1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	1	-1
1	-1	1	-1	-1	1
2	-2	-1	1	0	0
2	2	-1	-1	0	0

VI. Grupurile D_{nh}

Aceste grupuri se obțin prin adăugarea la grupul D_n a unui plan orizontal de reflexie σ_h . Produsul dintre σ_h cu o axă de rotație de ordinul doi (a lui D_n) dă o reflexie într-un plan vertical care trece prin această axă. Astfel adăugarea unui plan orizontal de simetrie dă n plane verticale de reflexie cu operațiile σ_v corespunzătoare. Astfel, grupul D_{nh} conține $4n$ elemente: $2n$ rotații pure ale lui D_n , n reflexii σ_v în n plane verticale și n transformări rotație-reflexie $C_n^k \sigma_h$. Reflexia σ_h comută cu toate elementele grupului și prin urmare D_{nh} se poate scrie sub forma produsului direct dintre D_n și C_s , adică $D_{nh} = D_n C_s$, unde C_s este un grup care conține două elemente: E și σ_h . Numărul de clase ale lui D_{nh} este egal cu de două ori numărul de clase ale lui D_n : toate clasele lui D_n și cele obținute prin multiplicarea fiecărui element cu σ_h . Pentru n impar toate reflexiile σ_v aparțin aceleiași clase, iar pentru n par se împart în două clase. Grupurile D_{nh} posibile sunt: D_{2h} , D_{3h} , D_{4h} , D_{6h} . Molecula N_2O_4 prezintă simetrie D_{2h} (Fig. A.6), molecula C_2H_6 prezintă simetrie D_{3h} (Fig. A.7) iar molecula de benzen, C_6H_6 , prezintă simetrie D_{6h} (Fig. A.8).

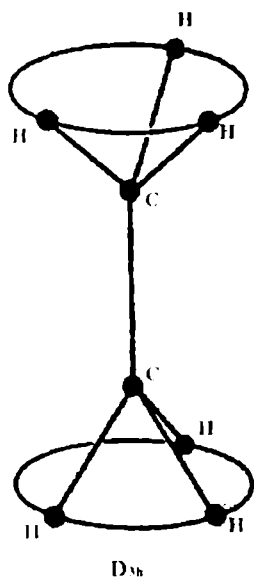


Fig. A.7

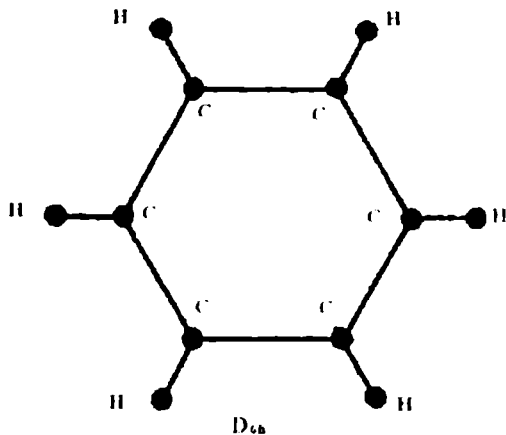


Fig. A.8

22. Grupul D_{2h}

Este egal cu produsul direct dintre D_2 și C_i . În afara elementelor lui D_2 și C_i conține trei reflexii în plane care conțin două axe de rotație. În Fig. A.4 planele de

reflexie sunt xy , xz și yz . Conține 8 elemente divizate în tot atâtea clase. Caracterizează sistemul ortogonal.

Caracterele grupului D_{2h}

N	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	J	σ_h	JC_2^x	JC_2^y
N_1	1	1	1	1	1	1	1	1
N_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
N_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
N_4	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
N'_1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
N'_2	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
N'_3	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
N'_4	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

23. Grupul D_{3h}

Conține 12 elemente repartizate în șase clase: E, $2C_3$, $3U_2$, σ_h , $2S_3$, $3\sigma_v$. Fiind produsul direct dintre D_3 și C_s , conține în afara operațiilor lui D_3 și C_s , operațiile S_3 , S_3^{-1} și trei transfgormări de reflexie (σ_v) în plane care se intersectează în axa de ordinul trei. Dacă în Fig. A.3 considerăm axa z ca axă de rotație de ordinul trei și dacă cele trei axe de ordinul doi ($3U_2$) ale lui D_3 sunt axele 1, 2 și 3, cele trei reflexii sunt în planele z_1 , z_2 și z_3 . Aparține sistemului hexagonal.

Caractertile grupului D_{3h}

E	$2C_3$	$3U_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
1	1	1	1	1	1
1	1	-1	1	1	-1
2	-1	0	2	-1	0
1	1	1	-1	-1	-1
1	1	-1	-1	-1	1
2	-1	0	-2	1	0

24. Grupul D_{4h}

Este produsul direct dintre D_4 și C_i , ($D_{4h} = D_4 C_i$) și conține 16 elemente împărțite în 10 clase: E, $2C_4$, C_2 , $2U_2$, $2U'_2$, J, $2S_4$, σ_h , $2\sigma_v$ ($2JU_2$), $2\sigma_d$ ($2JU'_2$). În Fig. A.4 considerând axa de ordinul patru a lui D_4 cu direcția z, în afara transformărilor grupurilor D_4 și C_i mai apar transformările: S_4 , S_4^3 , reflexiile în planele xz și yz (σ_v) și reflexiile în planul xy (σ_h). Acest grup caracterizează sistemul tetragonal.

Caracterele grupului D_{4h}

M	E	$2C_4$	C_2	$2U_2$	$2U'_2$	J	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
M_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
M_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
M_3	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
M_4	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
M_5	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
M'_1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
M'_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
M'_3	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
M'_4	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
M'_5	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

25. Grupul D_{6h}

Este produsul direct dintre D_6 și C_i , ($D_{6h} = D_6 C_i$), și conține 24 elemente împărțite în 12 clase: E , C_2 , $2C_3$, $2C_6$, $3U_2$, $3U'_2$, J , σ_h , $2JC_3$, $3JU_2$, $3JU'_2$. În afara transformărilor conținute în D_6 și C_i acest grup mai conține un plan de reflexie σ_h , într-un plan perpendicular pe axa de ordinul șase și transformările S_3 și S_6 , fiecare de câte două ori. Dacă considerăm în Fig. A.3 axa de rotație de ordinul șase ca axă z , cele șase axe de ordinul doi ale lui D_6 , 1, 2, 3, 4, 5, 6, cele șase plane de reflexie sunt z_1, z_2, z_3 (σ_v) și z_4, z_5, z_6 (σ_d).

Caracterele grupului D_{6h}

E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3U_2$	$3U'_2$	J	σ_h	$2S_6$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
2	-2	-1	1	0	0	2	-2	-1	1	0	0
2	2	-1	-1	0	0	2	2	-1	-1	0	0
1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
2	-2	-1	1	0	0	-2	2	1	-1	0	0
2	2	-1	-1	0	0	-2	-2	1	1	0	0

VII. Grupurile D_{nd}

Grupul D_{nd} se obține prin adăugarea la grupul D_n a unui plan de reflexie σ_d care trece prin bisectoarea dintre două axe U_2 (de ordinul doi) adiacente. Odată

adăugat un asemenea plan rotațiile de ordinul doi generează un număr de n plane verticale de reflexie. Grupul conține $4n$ elemente: $2n$ rotații pure ale lui D_n , n reflexii în oglindă σ_d în n plane verticale, n transformări de rotație-reflexie obținute din produsul $\sigma_d U_2 = S_{2n}^{2k+1}$ ($k = 0, 1, 2, \dots, n-1$). Axa principală nu este numai o axă de rotație de ordinul n ci este o axă de rotație reflexie de ordinul $2n$. Grupurile D_{4d} și D_{6d} ar conține în transformările lor de rotație-reflexie $S_8 = C_8 \sigma_h$ și, respectiv, $S_{12} = C_{12} \sigma_h$. După cum vom vedea în paragraful care urmează asemenea elemente nu permit construirea unei rețele Bravais. De aceea singurele grupuri posibile care pot caracteriza un cristal sunt D_{2d} și D_{3d} .

26. Grupul D_{2d} sau V_d

Conține 8 elemente împărțite în 5 clase: E , C_2 , $2S_4$, $2U_2$, $2\sigma_d$. În afara celor trei axe de rotație de ordinul doi ale lui D_2 (perpendiculare între ele – după direcțiile x , y , z) conține transformările S_4 și S_4^2 în jurul unei axe de ordinul doi și două plane de reflexie perpendiculare între ele care se intersectează după această axă. În Fig. A.4 aceste plane de reflexie sunt notate z_1 și z_2 . În Tabela de caractere prezentată mai jos axa de ordinul doi după z este notată cu C_2 iar cele după x și y cu U_2 .

Caracterele grupului D_{2d}

X	W	E	C_2	$2S_4$	$2U_2$	$2\sigma_d$
X_1	W_1	1	1	1	1	1
X_4	W'_2	1	1	1	-1	-1
X_2	W'_1	1	1	-1	1	-1
X_3	W_2	1	1	-1	-1	1
X_5	W_3	2	-2	0	0	0

27. Grupul D_{3d}

Este produsul direct dintre D_3 și C_i , adică $D_{3d} = D_3 C_i$. Conține 12 elemente repartizate în 6 clase: E , $2C_3$, $3U_2$, J , $2JC_3$, $2JU_2$. Conține toate operațiile lui C_{3v} , inversia, trei rotații de π ($3U_2$) în jurul unor axe care fac între ele un unghi $2\pi/3$ și sunt perpendiculare pe axa de rotație de ordinul trei (C_3) și transformările $JC_3 = S_6$.

și $JC_3^2 = S_6$. În Fig. A.3 considerăm axa de rotație de ordinul trei după direcția z , planele de reflexie σ_v se notează z_1, z_2, z_3 . Cele trei axe de rotație de ordinul doi ($3U_2$), 4, 5, 6 trec prin bisectoarele unghiurilor dintre 1 și 2, 2 și 3, 1 și 3.

Caracterle grupului D_{3d}

L	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	J	$2S_6$	$3U_2$
L_1	1	1	1	1	1	1
L_2	1	1	-1	1	1	-1
L_3	2	-1	0	2	-1	0
L'_1	1	1	1	-1	-1	-1
L'_2	1	1	-1	-1	-1	1
L'_3	2	-1	0	-2	1	0

O simetrie de tip D_{3d} prezintă forma zig-zag a C_2H_6 (Fig. A.7).

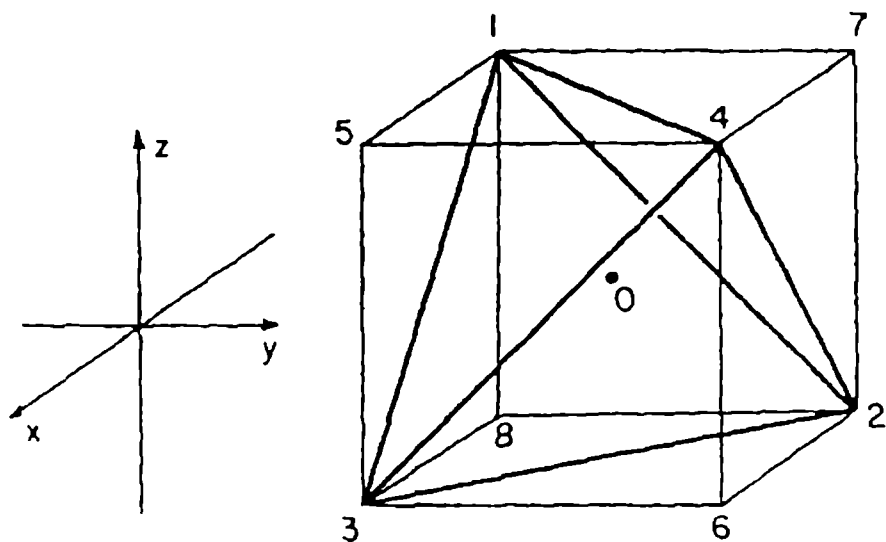


Fig. A.9

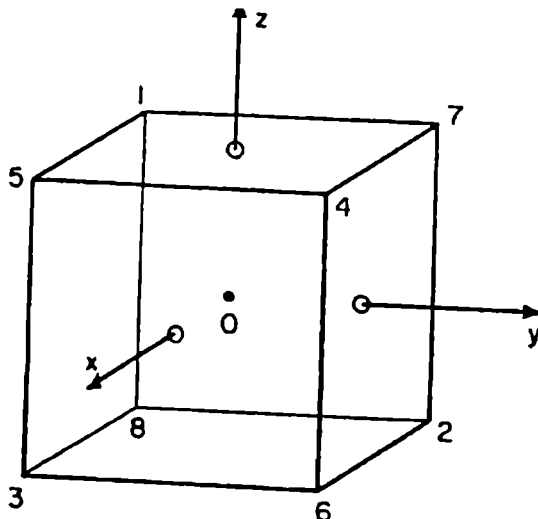


Fig. A.10

VIII. Grupurile cubului

Sunt grupuri de simetrie mai înaltă, în care există câteva axe de ordinul n care se intersectează. Se numesc cubice deoarece elementele lor de simetrie pot fi selectate dintre axele și planele de simetrie ale unui cub. Există 5 asemenea grupuri punctgualle.

28. Grupul T

Caracterizează simetria tetraedrului (poliedru regulat cu patru fețe) și conține 12 elemente împărțite în patru clase: E , $3C_2$, $4C_3$, $4C_3^2$. Cele trei axe C_2 sunt echivalente. Axele C_3 sunt de asemenea echivalente dar nu sunt bilaterale.

Caracterle grupului T

E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$
1	1	1	1
1	1	ω	ω^2
1	1	ω^2	ω
3	-1	0	0

$$\omega = \exp(2\pi i/3)$$

În Fig. A.9 sunt prezentate pozițiile axelor C_2 și C_3 într-un cub; axele C_2 sunt perpendiculare pe fețele cubului (sunt axele x, y, z), axele C_3 coincid cu diagonalele spațiale (Oa, Ob, Oc, Od) iar axele C_3^2 sunt Oe, Of, Og, Oh . În cubul din Fig. A.10 s-a înscris tetraedrul $abcd$. Acest grup conține toate rotațiile proprii unui tetraedru regulat prin care acesta coincide cu el însuși.

29. Grupul T_h

Se obține direct din produsul lui T cu C_i . Grupul conține 24 elemente distribuite în 8 clase: $E, 3C_2, 4C_3, 4C_3^2, J, 3\sigma_h, 4S_6, 4S_6'$. În afara transformărilor lui T și C_i conține trei reflexii σ_h în trei plane (xy, yz și zx) perpendiculare pe C_2 și 8 rotații-reflexii în jurul axelor C_3 care se transformă în axe S_6 ($S_6 = JC_3, S_6' = JC_3^2$).

Caracterle grupului T_h

E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$	J	$3\sigma_h$	$4S_6$	$4S_6'$	
1	1	1	1	1	1	1	1	
1	1	ω	ω^2	1	1	ω	ω^2	
1	1	ω^2	ω	1	1	ω^2	ω	
3	-1	0	0	3	-1	0	0	
1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
1	1	ω	ω^2	-1	-1	$-\omega$	$-\omega^2$	
1	1	ω^2	ω	-1	-1	$-\omega^2$	$-\omega$	
3	-1	0	0	-3	1	0	0	

$$\omega = \exp(2\pi i/3)$$

30. Grupul T_d

Conține toate transformările unui tetraedru prin care acesta coincide cu el însuși. Conține 24 elemente distribuite în cinci clase: E, 8 (C_3, C_3^2), 3 C_2 , 6 σ_d , 6 (S_4, S_4^3). Coeficientul numeric este egal cu numărul total de elemente din clasă, adică 6 (S_4, S_4^3) = 3 S_4 + 3 S_4^3 . În afara celor 12 operații ale lui T conține 6 reflexii (σ_d) în 6 plane care trec prin centrul cubului (Fig. A.10) și conțin 6 muchii ale tetraedrului. De asemenea, mai conține 6 transformări S_4 care constă din rotație cu $\pi/2$ în jurul axei x urmată de o reflexie în planul xz, și transformări similare în jurul axelor $-x, \pm y, \pm z$.

Caracterele grupului T_d

ΓP	E	8 C_3	3 C_2	6 σ_d	6 S_4
$\Gamma_1 P_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 P_2$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{12} P_2$	2	-1	2	0	0
$\Gamma_{15} P_4$	3	0	-1	1	-1
$\Gamma_{25} P_3$	3	0	-1	-1	1

31. Grupul O

Conține toate transformările de rotație ale cubului. În afară de elementul identitate, conține 8 rotații, C_3 , de ordinul trei în jurul axelor Oa, Ob, Oc, Od, Oe, Of, Og, Oh, 3 rotații de ordinul doi în jurul axelor x, y, z (Fig. A.10), 6 rotații de ordinul patru în jurul axelor $\pm x, \pm y, \pm z$, șase rotații cu π în jurul a șase axe care trec prin centrul cubului și prin punctele din mijloacele celor șase fețe. Conține 24 elemente și deoarece toate axele de același ordin sunt echivalente și bilaterale, sunt distribuite în 5 clase: E, 8 (C_3, C_3^2), 3 ($C_2 = C_4^2$), 6 C_2 , 6 C_2 , 6 (C_4, C_4^3).

Caracterle grupului O

E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$
1	1	1	1	1
1	1	1	-1	-1
2	-1	2	0	0
3	0	-1	-1	1
3	0	-1	1	-1

32. Grupul O_h

Este grupul de simetrie totală al cubului. Conține 48 elemente. În afara celor 24 elemente ale grupului O mai conține inversia în origine și produsul dintre inversie și rotațiile grupului O. Cele 48 elemente sunt împărțite în 10 clase:

- 1) E, identitate (adică nici o rotație ori reflexie).
- 2) $8C_3$, rotații cu $\pm 2\pi/3$ în jurul a patru diagonale de volum ale cubului.
- 3) $3C_2$, rotații cu π în jurul a trei axe paralele cu muchiile cubului.
- 4) $6C_4$, rotații cu $\pm \pi/2$ în jurul a trei axe paralele cu muchiile cubului.
- 5) $6C'_2$, rotații cu π în jurul a 6 axe paralele cu diagonalele fețelor.
- 6) I, inversie, $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$, sau $(\theta, \phi) \rightarrow (\pi - \theta, \phi + \pi)$.
- 7) $3JC_2 = 3\sigma_h$, reflexii în plane perpendiculare pe muchiile cubului.
- 8) $6JC_4 = 6S_4$, rotații cu $\pm \pi/2$ în jurul axelor paralele cu muchiile cubului cu reflexii simultane în plane perpendiculare pe aceste axe.
- 9) $6JC'_2 = 6\sigma_d$, reflexii în plane paralele cu cele 6 diagonale ale fețelor.
- 10) $8JC_3 = 8S_6$, rotații în jurul diagonalelor de volum cu $\pm 2\pi/3$ cu reflexii simultane în plane perpendiculare pe aceste axe.

Caracterele grupului O_h

Γ	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	J	$8C_6$	$3\sigma_h$	$3S_4$	$3\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
Γ'_{25}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
Γ'_{15}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
Γ'_1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ'_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ'_{12}	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
Γ_{25}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	1	1
Γ_{15}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1

În final prezentăm notația acestor grupuri în sistemul internațional.

C_1	1	S_2	$\bar{1}$	C_{3h}	$\bar{6}$	C_{4v}	4mm	D_6	622	D_{3d}	$\bar{3}m$
C_2	2	S_4	$\bar{4}$	C_{4h}	4/m	C_{6v}	6mm	D_{2h}	mmm	T	23
C_3	3	S_6	$\bar{3}$	C_{6h}	6/m	D_2	222	D_{3h}	$\bar{6}m2$	T_h	m3
C_4	4	C_{1h}	m	C_{2v}	2mm	D_3	32	D_{4h}	4/mmm	T_d	$\bar{4}3m$
C_6	6	C_{2h}	2/m	C_{3v}	3m	D_4	422	D_{6h}	6/mmm	O	432
								D_{2d}	$\bar{4}2m$	O_h	m3m

BIBLIOGRAFIA GENERALA

1. Ch. Kittel, Introducere în Fizica corpului solid, Ed. Tehnică, 1972
2. A.I. Anselm, Intorduction to semiconductor theory, Mir Publishers, 1981
3. J. Callaway, Quantum theory of solid state, Academic Press, 1974
4. J. Cazaux, Initiation á la physique du solide, Masson, 1996
5. H. Ibach, H. Lüth, Solid State Physics, Springer, 1995
6. M.P. Marder, Condensed Matter Physics, John wiley & Sons, 2000
7. P.S. Kireev, Fizica semiconductorilor, Ed.Stiințifică și Enciclopedică, 1977
8. A.S. Davâdov, Teoria corpului solid, Ed.Stințifică și Enciclopedică, 1983
9. V. Dolocan, Fizica dispozitivelor cu corp solid, Ed. Academiei, 1978
10. Gh.I. Rusu, Semiconductori organici, Ed.Tehnică, 1973
11. I. Pop, M. Crișan, Fizica corpului solid și a semiconductorilor, Ed. Didactică și Pedagogică, 1983
12. I.D. Bursuc, M.D. Sulițanu, Solidul, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, 1991
13. I. Munteanu, Fizica stării condensate, Ed. Hyperion, 1995
14. D.E.N. Brâncuș, Fizica corpului solid, Ed. Univ. București, 2001
15. V. Dolocan, Fizica stării solide. Proprietățile dielectrice și optice, Ed. Univ. București, 2002

CAPIOTOLUL I

1. I. Pop, V. Niculescu, Structura corpului solid, Ed. Academiei, 1971
2. H. Hamermesh, Groups theory and its application in physical problems, Addiso-Wesley/Pergamon, 1962
3. W.G. Wyckoff, Crystal Structures, John Wiley & Sons, 1963-1971

4. W.A. Wooster, Tensors and group theory of the physical properties of crystals, Clarendon Press, 1973
5. B.K. Vainstein, Cristalografia modernă, I, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1989
6. W. Ludwig, C. Falter, Symmetries in Physics, Springer Ser. Solid state Sci., vol. 64, Springer, 1988
7. P. Guyot, P. Kramers, M. de Boissiers, Quasicrystals, în Rep. Prog. Phys., 54, 1373 (1991)
8. P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, Nanostructure size tubes, în Rep. Prog. Phys., 50, 1025 (1997)

CAPITOLUL II

1. I. Pop, V. Niculescu, Structura corpului solid, Ed. Academiei, 1971
2. H. Lüth, Surfaces and interfaces of solid materials, Springer, 1995
3. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett., 40, 178 (1982), Phys. Rev. Lett., 50, 120 (1983)
4. L.J. Clarke, An introduction to LEED, J. Wiley, 1985
5. P.F. Fewster, X-ray analysis of thin films and multilayers, Rep. Prog. Phys., 59, 1339 (1996)
6. Z.L. Wang, Electron reflection, diffraction and imaging of bulk crystal interfaces in TEM and STEM, Rep. Prog. Phys., 56, 997 (1993)
7. G.P. Srivastava, Thory of semiconductor surface reconstruction, Rep. Prog. Phys., 60, 561 (1997)
8. H. Nedermeyer, Scanning tunneling spectroscopy of semiconductor surfaces, Rep. Prog. Phys., 59, 701 (1996)
9. D. Courgire, C. Bainier, Near field microscopy and near field optics, Rep. Prog. Phys., 57, 589 (1994)

CAPITOLUL III

1. L. Pauling, The nature of the chemical bond, Cornel University Press, 1960
2. V. Heine, D. Weaire, Pseudopotential theory of cohesion and structure, Solid State Physics: Advances in Research and Applications, 24, 250-463 (1970)

3. A.P. Sutton, Electronic structure of materials, Clarendon Press, 1993
4. Andrei Dolocan, Voicu Dolocan, Quantum mechanical treatment of the electrical interaction viewed as an elastic coupling through flux lines, Int. J. Mod. Phys., B, 16, 4809-4830 (2002); 17, (26) 2003
5. J.C. Philips, Covalent bonding in crystals, The University of Chicago Press, 1969
6. S.N. Vinogradov, R.H. Linell, Hydrogen bonding, Van Nostrand Reinhold, 1971

CAPITOLUL IV

1. W.A. Wooster, Tensors and group theory for the physical properties of crystals, Clarendon Press, 1973
2. S. Timoshenko, J.N. Goodier, Theory of elasticity, Mc. Graw Hill, 1970
3. Gh. Amza, Danila Barb, Florica Constantinescu, Sisteme ultraacustice, Ed. Tehnică, 1988
4. Petre (Traian) Petculescu, Ultrasunete. Fundamente. Aplicații, Edit. Univ. OVIDIUS Constanța, 2002

CAPITOLUL V

1. M. Born, N. Huang, Dynamical theory of crystal lattice, Oxford, 1954
2. S.K. Joshi, A.K. Rajakopal, Lattice dynamics of metals, Solid State Physics: Advances in Research and Applications, 22, 152-312, 1968
3. R. Golub, Ultracold neutrons. Their role in studies of condensed matter, Rev. Mod. Phys., 68, 329-347 (1996)

CAPITOLUL VI

1. R. Peierls, The theory of electrical and thermal conductivity of metals, Annalen der Physik, Leipzig, 4, 121 (1930)

2. R.S. Khrisnan, R. Srinivasan, S. Devanarayanan, Thermal expansion of crystals, Pergamon Press, 1979
3. Y.S. Touloukian, E.H. Buyko, Specific heat: Metallic elements and alloys, în – Thermophysical Properties of Matter, vol. 4, IFI/Plenum, 1970; Specific heat: Nonmetallic solids, in Thermophysical Properties of Matter, vol. 5, IFI/Plenum, 1970
4. G.R. Shewart, Measurement of low temperature specific heat, Rev. Sci. Instruments, 54, 1-11, 1983

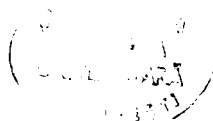
CAPITOLUL VII

1. P. Drude, On the electron theory of metals, Annalen der Physik, 1, 566-613 (1900)
2. A. Sommerfeld, On the electron theory of metals based on Fermi statistics, Z. Phys., 47, 1-32 (1928)
3. G.R. Stewart, Heavy-fermion systems, Rev. Mod. Phys., 56, 755-787 (1984)
4. P.M. Echenique, F. Flores, R.H. Pitchie, Dynamic screening of ions in condensed matter, Solid State Physics: advances in Research and Applications, 43, 229-308 (1990)
5. E.H. Lieb, The stability of matter, Rev. Mod. Phys., 48, 553-569 (1976)
6. Voicu Dolocan, Structuri cuantice cu semiconductori, Ed. Univ. București, 1997

CAPITOLUL VIII

1. F. Bloch, The quantum mechanics of electrons in crystal lattices, Z. Phys., 52, 555-600 (1928)
2. V. Fock, A method for the solution of many-body problems in quantum mechanics, Z. Phys., 61, 126-148 (1930)
3. D. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field, Proc. of Cambridge Philosophical Society, 24, 89-132 (1928)
4. E.H. Lieb, Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules, Rev. Mod. Phys., 53, 603-640 (1981)

5. D.W. Bullett, The renaissance and quantitative development of the tight-binding method, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, 35, 124-214 (1980)
6. M.L. Cohen, V. Heine, The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent applications, *Solid State Physics*, 24, 37-248 (1970)
7. J.O. Dimmock, Calculation of electronic energy bands by the augmented plane waves method, *Solid State Physics*, 26, 103-274 (1971)
8. I. Pop, V. Crişan, *Calculul benzilor de energie în corpul solid*, Ed. Stiinţifică şi Enciclopedică, 1987
9. G. Kruse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set, *Computational Materials Science*, 16, 15-50 (1996)
10. R. Stumpf, M. Scheffer, Simultaneous calculation of the equilibrium electronic structure and its ground state using density functional theory, *Computer Physics Communications*, 79, 447-465 (1994)
11. M. Scriver, *The LMTO Method: Muffin – tin orbitals and electronic structure*, Springer-Verlag, 1984
12. G. Nenciu, Dynamics of band electrons in electric and magnetic fields: Rigorous justification of the effective Hamiltonians, *Rev. Mod. Phys.*, 63, 91-127, 1991



Tiparul s-a executat sub cda 1055/2003
La Tipografia Editurii Universității din București

VERIFICAT
2007

DATA
RESTITUIRII

21. APR. 2004

ISBN 973-575-828-8

Lei 265000